ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



41. BAND HEFT 6 DEZEMBER 1938

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Werner Kuhn, Beziehungen zwischen Viscosität und elastischen Eigenschaften amorpher Stoffe. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 11. 38.)

G. Kortüm, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. I. Die Lichtabsorption aromatischer Nitroverbindungen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 11. 38.)

Fritz Bandow, Über die Wirkung von Befeuchtung auf die Fluoreszenzhelligkeit von adsorbierten Farbstoffen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 11. 38.)

K. Clusius und *K. Weigand*, Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von Lennard-Jones sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_t bei den Edelgasen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 38.)

E. Schröer, Bemerkung zu einigen Chemilumineszenzreaktionen des Schwefels. (Eingegangen am 13. 12. 38.)

Kurt Starke, Zur Struktur künstlicher Magnetite. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 12. 38.)

L. Kahovec und *J. Wagner*, Studien zum Raman-Effekt 96 Alkyl-Jodide. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 38.)

O. Erbacher, Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors $^{32}_{15}P$ in unwägbarer Menge aus Schwefelkohlenstoff. (Eingegangen am 19. 12. 38.)

Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetallischen Legierungen. III. ($Cu_{2-x}Te$*).)

Von

H. Reinhold und Helmut Bräuninger.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 38.)

1. Die spezifische Leitfähigkeit von halbmetallischen Legierungen der Zusammensetzung: $Cu_{1\cdot95}Te$, $Cu_{1\cdot87}Te$, $Cu_{1\cdot80}Te$ und $Cu_{1\cdot71}Te$ wurde im Temperaturgebiet von +400° bis −180° C in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung der Legierungen gemessen. Sie ist von der Größenordnung 10^3 bis 10^4 Ohm$^{-1}\cdot$ cm^{-1}.

2. Die Thermokraft der Ketten: $Pt/Cu_{2-x}Te$ wurde im Temperaturgebiet von +100° bis −150° C in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung der Legierungen gemessen.

3. Im Gebiet der drei enantiotropen Phasen der Legierungen wurden die Konstanten der Ausbreitungsdiffusion gemessen. Die Größenordnung betrug 10^{-2} bis 1 cm$^2\cdot$ Tag^{-1}.

4. Die elektrolytischen Überführungszahlen von Legierungen der Zusammensetzung $Cu_{1\cdot85}Te$ und $Cu_{1\cdot77}Te$ wurden bei 410° C (α-$Cu_{2-x}Te$) und bei 335° C (β-$Cu_{2-x}Te$) bestimmt. Sie sind von der Größenordnung 10^{-4}.

5. Aus den Ergebnissen wird auf vorwiegende Defektleitung der Elektronen und der Cu^+-Ionen geschlossen.

In der nachfolgenden Arbeit werden die Untersuchungen über halbmetallische Legierungen fortgesetzt, die vor einiger Zeit mit einer systematischen Untersuchung der halbmetallischen Legierungen des Kupfers und Selens ($Cu_{2-x}Se$) begonnen wurden[1]). Obwohl die röntgenographische Strukturanalyse der hier behandelten Legierungen des Kupfers und Tellurs ($Cu_{2-x}Te$) noch nicht zu endgültigen Ergebnissen geführt hat[2]), so folgt doch aus dem allgemeinen, nachfolgend beschriebenen Verhalten dieser Legierungen, daß hier ein ganz ähnlicher Strukturtypus vorliegt, wie bei den analogen Legierungen des Silbers und Kupfers mit Schwefel, Selen und Tellur. Die genannten Legierungen besitzen in den Hochtemperatur-(α-)Modifikationen ein kubisch-körperzentriertes (α-Ag_2S, α-Ag_2Se) bzw. ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (α-Ag_2Te, α-$Cu_{1\cdot8}S$, α-Cu_2Se). Der Umschlag vom körperzentrierten zum flächenzentrierten Gitter findet bei einem Wert

*) D 26. [1]) H. Reinhold und H. Möhring, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 221. Im folgenden mit loc. cit. I bezeichnet. H. Reinhold und H. Seidel, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 245. Im folgenden mit loc. cit. II bezeichnet. [2]) P. Rahlfs, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 157.

des Radienverhältnisses $R_{\text{Kation}} : R_{\text{Anion}} = 0.637$ bis 0.57 statt. Da das Radienverhältnis der $Cu-Te$-Legierungen etwa den Wert 0·38 besitzt, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die α-Modifikation dieser Legierungen dem kubisch-flächenzentrierten Strukturtypus angehört.

Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer—Tellur ist von MASUMI CHIKASHIGÉ[1]) nach der Methode der thermischen Analyse ausgearbeitet worden. Danach bilden die beiden Komponenten beim Erstarren aus der Schmelze zwei Verbindungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung Cu_2Te und Cu_4Te_3. Die hier interessierende Verbindung Cu_2Te ist trimorph. Die enantiotropen Umwandlungen erfolgen bei 387° C ($\alpha \rightleftarrows \beta$-$Cu_2Te$) und bei 351° C ($\beta \rightleftarrows \gamma$-$Cu_2Te$)[2]). Cu_2Te bildet mit überschüssigem Tellur homogene Mischkristalle, deren Zusammensetzung zwischen etwa 50 und 45 Gew.-% Kupfer variieren kann. Das entspricht in unserer Schreibweise einem Konzentrationsbereich von Cu_2Te bis $Cu_{1.65}Te$. Die Temperatur der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung wird im Bereich der homogenen Mischkristallphase bei Variation der Konzentration nicht merklich geändert; die Temperatur der $\beta \rightleftarrows \gamma$-Umwandlung sinkt mit abnehmender Kupferkonzentration von 351° C (Cu_2Te) auf 334° C ($Cu_{1.65}Te$). Aus dem nachfolgend beschriebenen Verhalten der Phasen nicht stöchiometrischer Zusammensetzung kann der Schluß gezogen werden, daß auch bei den $Cu-Te$-Legierungen der Überschuß der elektronegativen Komponente (Tellur) durch Bildung von Leerstellen im Teilgitter der Kationen und von Elektronendefektstellen zu deuten ist. Das Gitter dieser Phasen wird also, wie dies für die analogen Legierungen nachgewiesen wurde, weitgehend durch Packung der großen Anionen gebildet; auf die größten Lücken dieser Anordnung sind die Metallionen völlig oder teilweise regellos verteilt zu denken.

Die Legierungen wurden, wie früher, durch Synthese aus den Elementen in evakuierten Glas- oder Quarzgefäßen bei etwa 550° C hergestellt. Die Reaktion vollzog sich also im wesentlichen in fester Phase. Nach mehrtägigem Tempern bei dieser Temperatur wurde ein Regulus erhalten, der beim Bruch große, gut ausgebildete Kristalle erkennen ließ. Nach dem Zerkleinern im Mörser wurden aus dem staubförmigen Pulver unter dem Druck von 3000 Atm. Preßkörper

[1]) M. CHIKASHIGÉ, Z. anorg. allg. Chem. **54** (1907) 50. [2]) Nach unseren eigenen Messungen liegen die Umwandlungstemperaturen etwa 30° tiefer (vgl. weiter unten).

geeigneter Größe hergestellt. Die Zusammensetzung der einzelnen Präparate wurde durch analytische Bestimmung des Kupfers kontrolliert. Die Herstellung von Legierungen nicht stöchiometrischer Zusammensetzung kann auch hier[1]) durch Reaktion von Tellur mit kupferreicheren Legierungen in fester Phase erfolgen. Hierbei wandern Cu^{+}-Ionen + Elektronen aus der $Cu_{2-x}Te$-Phase in die Te-Phase, während Cu-Leerstellen in entgegengesetzter Richtung in die $Cu_{2-x}Te$-Phase diffundieren. In Tabelle 1 führen wir zwei Versuche an, durch die die fortschreitende Bildung von γ-$Cu_{2-x}Te$ bei 200° C nach etwa 2 und 10 Tagen demonstriert wird.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich auf die Bestimmung:
1. der elektrischen Leitfähigkeit,
2. der Thermokraft,
3. der Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion,
4. der elektrolytischen Überführungszahlen.

Tabelle 1. Herstellung von $Cu_{2-x}Te$ durch Diffusion in fester Phase.

$t = 200°$ C	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung	Zusammensetzung vor dem Versuch	Zusammensetzung nach dem Versuch	
Versuchsdauer: 2 Tage.						
$Cu_{1\cdot 95}Te$ I	2·0257	2·0257	± 0·0000	0·9986 g Cu 1·0271 g Te	0·9986 g Cu 1·0271 g Te	$= Cu_{1\cdot 95}Te$
$Cu_{1\cdot 95}Te$ II	2·0350	2·0339	− 0·0011	1·0032 g Cu 1·0318 g Te	1·0021 g Cu 1·0318 g Te	$= Cu_{1\cdot 948}Te$
$Cu_{1\cdot 95}Te$ III	2·0405	2·0317	− 0·0088	1·0059 g Cu 1·0346 g Te	0·9971 g Cu 1·0346 g Te	$= Cu_{1\cdot 933}Te$
$Cu_{1\cdot 95}Te$ IV	2·0248	1·9917	− 0·0331	0·9982 g Cu 1·0266 g Te	0·9651 g Cu 1·0266 g Te	$= Cu_{1\cdot 886}Te$
Te.	2·0385	2·0816	+ 0·0431	—		—
Versuchsdauer: 10 Tage.						
$Cu_{1\cdot 95}Te$ I	2·0257	2·0085	− 0·0172	0·9986 g Cu 1·0271 g Te	0·9814 g Cu 1·0271 g Te	$= Cu_{1\cdot 916}Te$
$Cu_{1\cdot 95}Te$ II	2·0350	2·0136	− 0·0214	1·0032 g Cu 1·0318 g Te	0·9818 g Cu 1·0318 g Te	$= Cu_{1\cdot 908}Te$
$Cu_{1\cdot 95}Te$ III	2·0405	2·0062	− 0·0343	1·0059 g Cu 1·0346 g Te	0·9716 g Cu 1·0346 g Te	$= Cu_{1\cdot 884}Te$
$Cu_{1\cdot 95}Te$ IV	2·0248	1·9284	− 0·0964	0·9982 g Cu 1·0266 g Te	0·9018 g Cu 1·0266 g Te	$= Cu_{1\cdot 75}Te$
Te.	2·0385	2·2080	+ 0·1695	—		—

[1]) Vgl. die Bildung von $Cu_{2-x}Se$ (loc. cit. I).

1. Elektrische Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit wurde der Spannungsabfall des von Gleichstrom bekannter Stromstärke durchflossenen Leitfähigkeitskörpers mit Hilfe von Sonden nach einer Kompensationsmethode gemessen. Die Anordnung der Sonden ist bereits früher beschrieben worden[1]). In dem Schaltschema (Fig. 1) bedeuten B_1 und B_2 die Stromquellen der beiden Stromkreise, *N.E.* ist ein Normalelement mit der EMK 1·0185 Volt. Mit Hilfe der Widerstände W_1 (10000 Ohm + variabler Widerstand von etwa 200 Ohm), W_2 (10185 Ohm) und W_3 (Stöpselwiderstand mit Einzelwiderständen von 0·1 bis 40 Ohm), des über den Widerstand W_2 in Kompensation geschalteten Normalelementes *N.E.* und des Spiegelgalvanometers *G* konnte die Stromstärke im Stromkreis B_1 so geregelt werden, daß der Spannungsabfall im Widerstand W_3 pro Ohm $1 \cdot 10^{-4}$ Volt betrug. Dieser wurde zur Kompensation der Spannung zwischen den Sonden des Leitfähigkeitskörpers *P* benutzt. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ Volt $= \pm 1\%$. Die untersuchten Legierungen hatten die Zusammensetzung $Cu_{1\cdot95}Te$, $Cu_{1\cdot87}Te$, $Cu_{1\cdot80}Te$ und $Cu_{1\cdot71}Te$. Die Messungen erstreckten sich über ein Temperaturgebiet von etwa 400° C bis zur Temperatur der flüssigen Luft. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 bis 6 dargestellt. Die bezifferten Pfeile geben die zeitliche Reihenfolge der Messungen an.

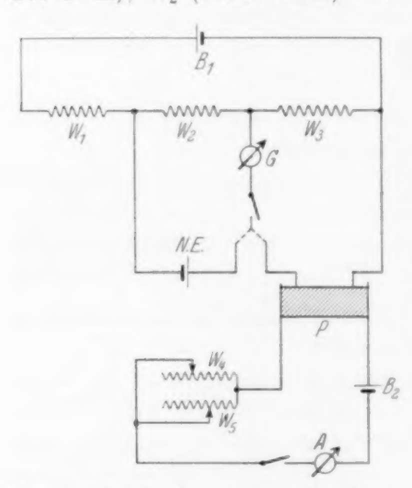


Fig. 1. Schaltschema der Kompensationsapparatur.

Erfahrungsgemäß ist die elektrische Leitfähigkeit halbmetallischer Legierungen bei konstanter chemischer Zusammensetzung sehr stark vom physikalischen Zustand der Legierungen abhängig. Änderungen des physikalischen Zustandes können daher bequem durch Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert werden. Aus unseren Messungen ergibt sich folgendes: Verschiedene Preßkörper gleicher stofflicher

[1]) loc. cit. I.

Zusammensetzung besitzen eine verschiedene, im Temperaturgebiet von etwa 250° C bis zur Temperatur der flüssigen Luft beliebig oft reproduzierbare Leitfähigkeit, die dem zufälligen physikalischen Zustand der Legierungen entspricht (vgl. Fig. 3 und 4, Kurve 1, 1', 1''). Beim Erhitzen auf 300° C nimmt die Leitfähigkeit irreversibel stark zu, sie strebt mit abnehmender Geschwindigkeit einem Grenzwert zu, der für alle Preßkörper der gleichen Zusammensetzung, unabhängig von dem zufälligen Anfangswert, den gleichen Wert besitzt und nach etwa 36 Stunden erreicht wird. Hierauf erhält man eine Temperatur-Leitfähigkeitskurve, die im Bereich von 300° C bis −180° C sehr genau und beliebig oft reproduzierbar ist, so lange die Temperatur von 300° C nicht überschritten wird (vgl. Fig. 3 bis 6, Kurve 1a und 2). Durch Tempern bei 300° C gelingt es also, die Legierungen in einen physikalisch-definierten, durch eine bestimmte Leitfähigkeit charakterisierten Zustand zu versetzen. Die Zahlenwerte der spezifischen Leitfähigkeit von Legierungen (γ-$Cu_{2-x}Te$), die in der angegebenen Weise thermisch vorbehandelt waren, sind für einige Temperaturen in Tabelle 2 zusammen-

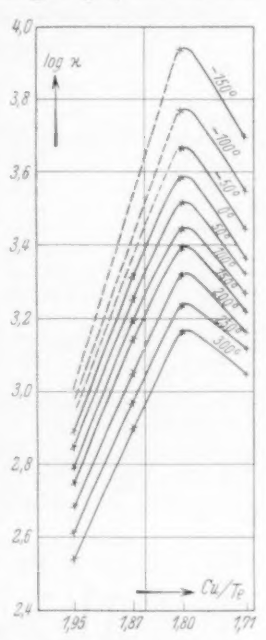


Fig. 2. Leitfähigkeitsisothermen der Legierungen γ-$Cu_{2-x}Te$.

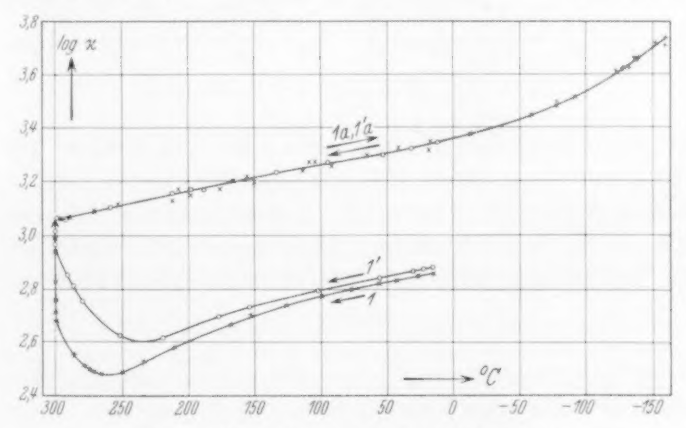


Fig. 3. $Cu_{1,71}Te$: spezifische Leitfähigkeit.

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit der Legierungen $\gamma - Cu_{2-x}Te$.
Temperatur der Vorbehandlung: 300° C.

$$\bar{\alpha}_w = \left(\frac{\varkappa_{t_0}}{\varkappa_t} - 1\right) \cdot \frac{1}{t - t_0}.$$

t_0	$Cu_{1\cdot95}Te$		$Cu_{1\cdot87}Te$		$Cu_{1\cdot80}Te$		$Cu_{1\cdot71}Te$	
°C	$\varkappa_{t_0}$ $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$	$\varkappa_{t_0}$ $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$	$\varkappa_{t_0}$ $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$	$\varkappa_{t_0}$ $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$
−150	—	—	—	—	8710	0'00924	5012	0'00858
−100	—	—	—	—	5957	0'00576	3508	0'00548
−50	—	—	—	—	4624	0'00404	2754	0'00350
0	759	0'00244	2042	0'00296	3846	0'00378	2344	0'00270
50	676	0'00204	1778	0'00296	3236	0'00296	2065	0'00218
100	614	0'00234	1549	0'00296	2818	0'00296	1862	0'00270
150	550	0'00270	1349	0'00378	2455	0'00322	1641	0'00244
200	484	0'00360	1135	0'00394	2113	0'00378	1462	0'00292
250	410	0'00366	948	0'00398	1778	0'00378	1276	0'00276
300	347	—	794	—	1496	—	1122	—

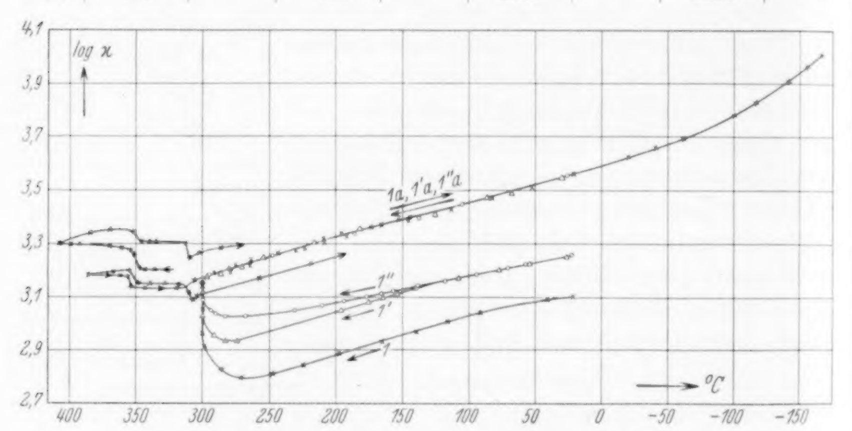


Fig. 4. $Cu_{1\cdot80}Te$: spezifische Leitfähigkeit.

gestellt. Sie entsprechen den Kurven 1a der Fig. 3 bis 6. Die Leitfähigkeit nimmt (vgl. die in Fig. 2 dargestellten Isothermen) mit abnehmendem Kupfergehalt zunächst zu, erreicht in der Nähe der Konzentration $Cu_{1\cdot80}Te$ ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Der mittlere Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes:

$$\alpha_w = \frac{\varkappa_{t_0} - \varkappa_t}{\varkappa_t} \cdot \frac{1}{t - t_0}. \tag{1}$$

$(t - t_0 = 50°\ \mathrm{C})$ entspricht bei Temperaturen oberhalb 0° C etwa dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase und hat positives Vorzeichen, wie der der Metalle. Bei tiefen Temperaturen nimmt der Temperatur-

koeffizient stark zu. Im Gegensatz zu den entsprechenden Legierungen des Kupfers mit Selen tritt eine unstetige Änderung der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen nicht auf. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die enantiotropen Umwandlungen der trimorphen Legierungen bereits bei Temperaturen oberhalb 300° C stattfinden[1]).

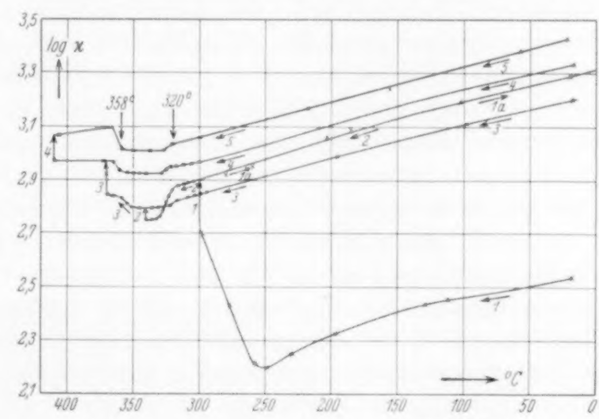


Fig. 5. $Cu_{1\cdot 87}Te$: spezifische Leitfähigkeit.

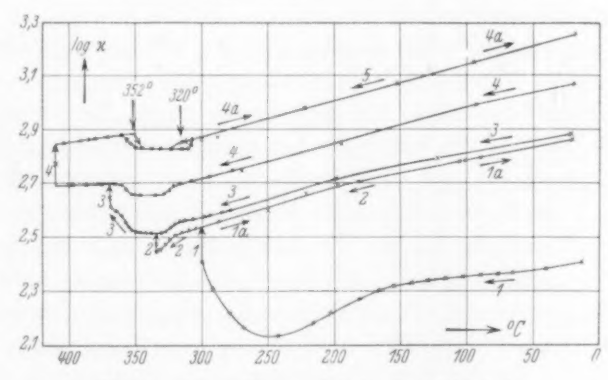


Fig. 6. $Cu_{1\cdot 95}Te$: spezifische Leitfähigkeit.

Erhitzt man weiter auf Temperaturen oberhalb 300° C, so zeigen die Temperatur-Leitfähigkeitskurven unstetige Änderungen, die den

[1]) Da bei den Legierungen $Cu_{2-x}Se$ außer bei der bekannten Umwandlungstemperatur (etwa 112° C) noch eine zweite auffällige Anomalie der Leitfähigkeit bei −70° C beobachtet wurde (vgl. loc. cit. I), so wird in Analogie zu den $Cu-Te$-Legierungen erneut die Annahme nahegelegt, daß auch die $Cu-Se$-Legierungen trimorph sind.

Umwandlungstemperaturen entsprechen. Sie liegen nach unseren Messungen niedriger, als die von CHIKASHIGÉ auf Grund der thermischen Analyse angegebenen [$\alpha \rightleftarrows \beta$-$Cu_{2-x}Te$: 360° C (CHIKASHIGÉ: 387° C); $\beta \rightleftarrows \gamma$-$Cu_{2-x}Te$: 320° C (CHIKASHIGÉ: 351 bis 334° C)]. Die Umwandlungstemperaturen sind nicht wesentlich von der Konzentration abhängig.

Nachdem der Übergang aus der γ-Modifikation in die β- und α-Modifikation einmal vollzogen ist, erhält man beim Abkühlen meist erheblich höhere Werte der Leitfähigkeit als vorher, obwohl die Rückumwandlungen ohne wesentliche Verzögerungen stattfinden[1]). Die Leitfähigkeit der Legierungen ist um so höher, je höher die jeweils erreichte Höchsttemperatur war. Bei jeder Temperatursteigerung, welche die letzte übertrifft, wiederholt sich die Zunahme der Leitfähigkeit. Erhitzt man jedoch nach voraufgegangener Abkühlung auf eine Temperatur, die tiefer ist, als die vorher erreichte Höchsttemperatur, so findet im ganzen Temperaturbereich keine irreversible Leitfähigkeitsänderung statt. Um eine weitere bleibende Steigerung der Leitfähigkeit zu erreichen, ist es also notwendig, daß die Temperatur erneut über die höchste Temperatur, die vorher erreicht war, gesteigert wird.

Die hier beschriebenen Vorgänge zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit den von G. TAMMANN[2]) beschriebenen Vorgängen bei der Korngrenzenverschiebung bzw. der Rekristallisation. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die durch die Leitfähigkeitszunahme angezeigten Zustandsänderungen mit Rekristallisationsvorgängen identisch sind. Mit jeder Temperaturerhöhung schreitet die Rekristallisation fort, und parallel mit ihr nimmt die Leitfähigkeit zu. Bei konstanter Temperatur nimmt die Geschwindigkeit des Vorganges rasch ab, und die Leitfähigkeit erreicht einen für diese Temperatur charakteristischen Grenzwert. Dieser Grenzwert wird um so schneller erreicht, je höher die Temperatur ist, bei 300° C z. B. nach etwa 36 Stunden, bei 335° C nach etwa 12 Stunden.

Es ist bemerkenswert, daß die einmal erreichten hohen Werte der Leitfähigkeit im allgemeinen erhalten bleiben, auch wenn die Umwandlungstemperaturen in beiden Richtungen mehrfach durchschritten werden. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Korngrenzen bei der Phasenumwandlung keine Änderung erfahren. Unter-

[1]) Beim raschen Abschrecken verläuft die Umwandlung unvollständig.

[2]) G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **185** (1935) 19.

halb 250° C war auch beim erstmaligen Erhitzen keine irreversible Leitfähigkeitszunahme zu beobachten. Diese Temperatur kann daher als die Temperatur der beginnenden Rekristallisation bezeichnet werden.

Auch durch direkte Beobachtung mit bloßem Auge an Bruch- oder Schlifffflächen von Legierungen, die bei tiefen bzw. bei hohen Temperaturen getempert waren, läßt sich feststellen, daß Leitfähigkeitserhöhung und Kornvergröberung parallel zueinander verlaufen. Der Endzustand maximaler Leitfähigkeit bzw. maximaler Kornvergröberung wurde bei den von uns angewandten Temperaturen nicht erreicht. Es erscheint daher lohnend, die Versuche mit Einkristallen fortzusetzen.

Auf Grund unserer Erfahrungen sind wir dazu übergegangen, die Preßkörper von zwei Legierungen ($Cu_{1 \cdot 95}Te$ und $Cu_{1 \cdot 87}Te$) der Reihe nach einer thermischen Vorbehandlung bei 300°, 335°, 370° und 410° C zu unterziehen (vgl. Fig. 5 und 6) und die diesen Zuständen entsprechenden Leitfähigkeiten bis herab zu Zimmertemperatur zu messen. In der gleichen Weise wurden die zu den thermoelektrischen Messungen benutzten Preßkörper vorbehandelt (vgl. den folgenden Abschnitt).

2. Thermokraft.

Zur Messung der Thermokraft der Ketten: Pt(I)/$Cu_{2-x}Te$(II) wurden Preßkörper (S) der Legierungen von insgesamt etwa 6 cm Höhe mit Platinblechen als Elektroden zwischen zwei starke Aluminiumblöcke (Me) eingespannt, die in einem geeigneten Flüssigkeitsbad [D] (flüssige Luft, Eiswasser, siedendes Wasser) auf die gewünschten Temperaturen gebracht werden konnten. Zwei Thermoelemente dienten zur Messung der Temperaturen der beiden Kontaktstellen, zur Kontrolle wurde mit einem dritten Thermoelement die Temperaturdifferenz der Kontaktstellen direkt gemessen. Fig. 7 zeigt schematisch unter Fortlassung der Thermoelemente den Auf-

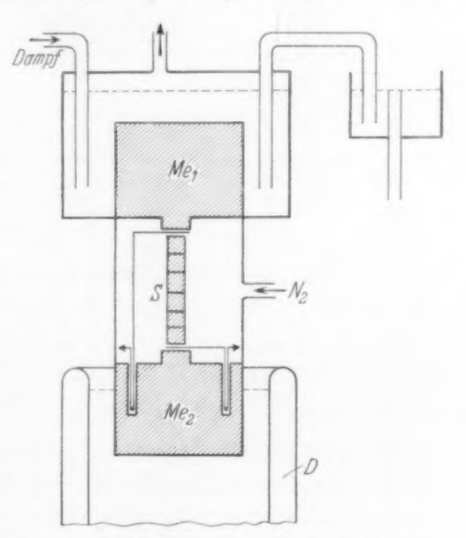


Fig. 7. Apparatur zur Messung der Thermokraft: $Pt/Cu_{2-x}Te$.

bau der Ketten. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit Hilfe der in Fig. 1 dargestellten Kompensationsapparatur gemessen. Die Messungen erstreckten sich über das Gebiet von 100° bis −150° C. Die Thermokraft ($e = dE/dT$) erhält das positive (negative) Vorzeichen,

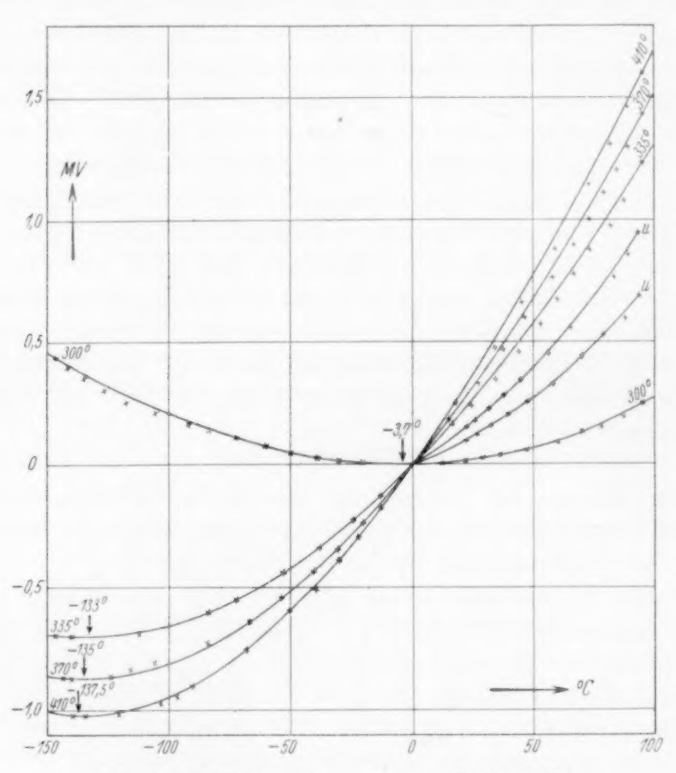


Fig. 8. EMK der Thermoketten: $Pt/Cu_{1\cdot 95}Te$.

Die Temperatur der Vorbehandlung ist am Rande der Kurven verzeichnet. U = unvorbehandelt. Durch Pfeile ist die Temperatur des Minimums bezeichnet (↓).

wenn in der Kette: Leiter I/Leiter II der positive (negative) Strom an der kälteren Kontaktstelle vom Leiter I zum Leiter II fließt.

Entsprechend den bei den Leitfähigkeitsmessungen gemachten Erfahrungen wurden die zu den Thermoketten ($Pt/Cu_{2-x}Te$) verwendeten Legierungen vorher der Reihe nach 12 bis 36 Stunden lang auf 300°, 335°, 370° und 410° C erhitzt. Die gemessenen Werte beziehen sich daher auf Legierungen, die sich in einem definierten,

durch die Temperatur der Vorbehandlung und durch die Leitfähigkeit charakterisierbaren physikalischen Zustand befinden.

In Fig. 8 bis 11 sind die elektromotorischen Kräfte, reduziert auf die Temperatur der einen Kontaktstelle gleich 0° C, als Funktion der Temperatur für die Legierungen $Cu_{1\cdot95}Te$, $Cu_{1\cdot89}Te$, $Cu_{1\cdot80}$ und $Cu_{1\cdot71}Te$ graphisch dargestellt. Die Temperatur der Vorbehandlung ist an jeder Kurve vermerkt. Jede einzelne Kurve ist zweimal bzw. dreimal mit verschiedenem, jedoch in gleicher Weise vorbehandeltem Material gemessen worden. Diese verschiedenen Meßreihen hatten praktisch übereinstimmende Ergebnisse. Nur die Thermoketten mit unvorbehandeltem Material (vgl. die mit *u* bezeichneten Kurven) ergaben erheblich voneinander abweichende Werte, die dem zufälligen physikalischen Zustand der Legierungen entsprechen.

Die EMK der Thermoketten kann im Temperaturgebiet von +100° bis −150° C durch Gleichungen von der Form:

$$E = \alpha(t - t_0) + \beta(t - t_0)^2 + \gamma(t - t_0)^3 \text{ Volt} \quad (2)$$

dargestellt werden, wobei t_0 gleich 0° C gesetzt ist. Die Werte der Konstanten α, β und γ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Mit ihrer

Tabelle 3. Thermokraft der Thermoketten: $Pt/Cu_{2-x}Te$.
$dE/dT = \alpha + 2\beta t + 3\gamma t^2$ Volt/Grad.

Temp. der Vorbeh. °C	$Pt/Cu_{1\cdot95}Te$			$Pt/Cu_{1\cdot87}Te$		
	$\alpha \cdot 10^7$	$\beta \cdot 10^8$	$\gamma \cdot 10^{10}$	$\alpha \cdot 10^7$	$\beta \cdot 10^8$	$\gamma \cdot 10^{10}$
300	− 1·76	− 2·40	− 0·177	− 23·2	− 2·40	+ 0·09
335	− 101	− 3·25	+ 0·277	− 112	− 3·38	+ 0·46
370	− 121	− 3·55	+ 0·461	− 132	− 3·81	+ 0·304
410	− 139	− 3·78	+ 0·69	− 149	− 3·96	+ 0·513
	$Pt/Cu_{1\cdot80}Te$			$Pt/Cu_{1\cdot71}Te$		
300	− 31·2	− 1·58	+ 0·112	− 0·56	− 1·58	− 0·138
335	− 133	− 3·95	+ 0·626	− 79·3	− 3·41	+ 0·476
370	− 149	− 3·88	+ 0·490	− 109	− 3·58	+ 0·454
410	− 156	− 3·79	+ 0·55	− 125	− 3·43	+ 0·633

Hilfe sind die in die Fig. 8 bis 11 eingezeichneten Kurven berechnet worden. Sie geben, wie man sieht, die experimentell gefundenen Werte über das ganze Temperaturgebiet mit guter Annäherung wieder. Die Kurven besitzen ein Minimum ($dE/dT = 0$) bei einer Temperatur, die mit der Art der Vorbehandlung variiert. Diese Temperatur ist

um so niedriger, je höher die Temperatur der Vorbehandlung war. Sie wurde mit Hilfe der Beziehung:

$$\alpha + 2\beta t + 3\gamma t^2 = 0 \qquad (2a)$$

berechnet und durch Pfeile (↓) in die Figuren eingetragen. Die

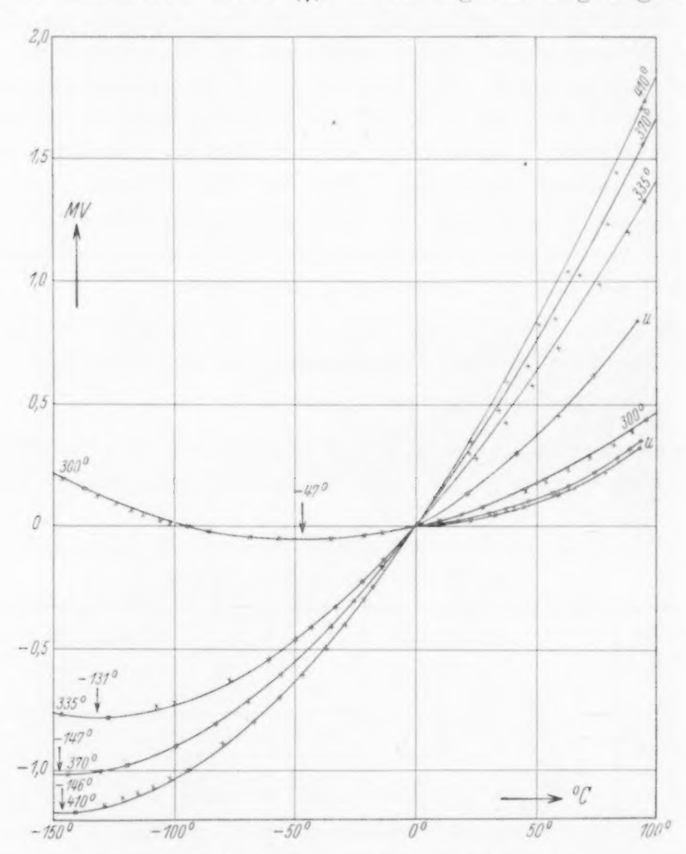


Fig. 9. EMK der Thermoketten: $Pt/Cu_{1\cdot 87}Te$.

Messungen lassen erkennen, daß ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit auch die Thermokraft als empfindlicher Indikator für den jeweiligen physikalischen Zustand der halbmetallischen Legierungen verwendet werden kann. Der Vergleich beider Größen ergibt einen weitgehenden Parallelismus in dem Sinne, daß mit steigender Temperatur der Vorbehandlung sowohl die spezifische Leitfähigkeit (vgl. Fig. 5 und 6) als auch die Thermokraft (gemessen etwa durch die

Konstante α (Tabelle 3) oder durch den Wert der EMK der Thermoketten für $t = 100°$ C) zunimmt. Auch in Abhängigkeit von der Konzentration der Legierungen zeigt die Thermokraft denselben Gang, wie die Leitfähigkeit: Zunahme der Thermokraft und der spezifischen

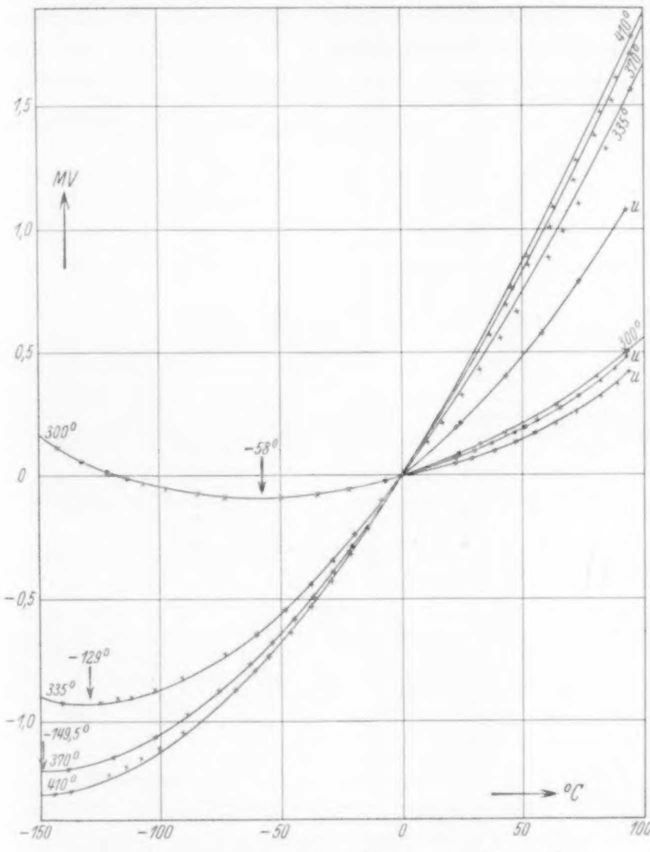


Fig. 10. EMK der Thermoketten: $Pt/Cu_{1\cdot 80}Te$.

Leitfähigkeit mit steigendem Fehlgehalt an Kupfer, Maximum des Wertes für beide Größen bei einer Legierung von der Zusammensetzung etwa $Cu_{1\cdot 80}Te$.

Die Art unseres Versuchsmaterials gestattet es, aus den Thermokräften der Einzelketten ($Pt/Cu_{2-x}Te$) die Thermokraft von Differential-Thermoketten der Legierungen unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten zu berechnen. Differential-Thermoketten der ersten

Art erhält man durch Kombination von Legierungen gleicher Vorbehandlung und verschiedener chemischer Zusammensetzung, z. B.:

I. $Pt/Cu_{1\cdot 95}Te - Cu_{1\cdot 87}Te/Pt = Cu_{1\cdot 95}Te/Cu_{1\cdot 87}Te.$

Differential-Thermoketten der zweiten Art ergeben sich durch Kombination von Legierungen gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch verschiedener Vorbehandlung:

II. $Pt/Cu_{1\cdot 95}Te$ (300° C) $- Cu_{1\cdot 95}$ (335° C) $/Pt$
$= Cu_{1\cdot 95}Te$ (300° C) $/Cu_{1\cdot 95}Te$ (335° C).

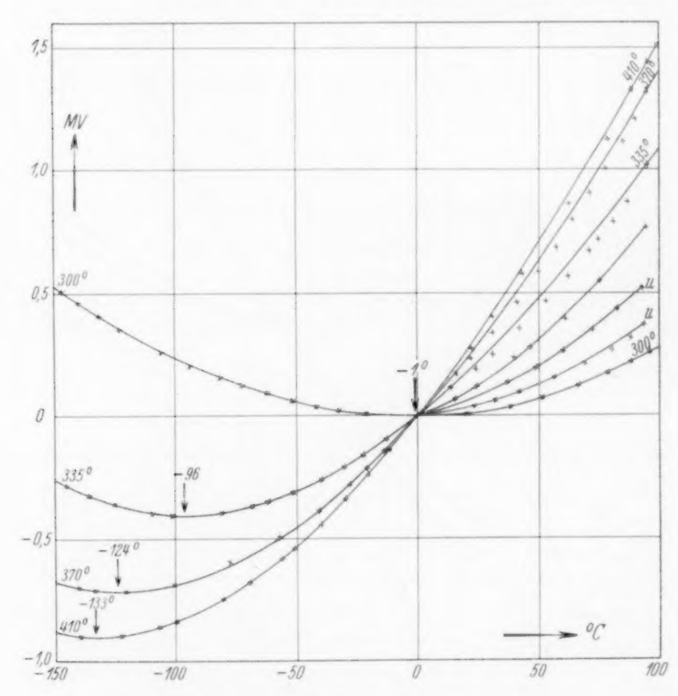
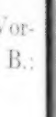
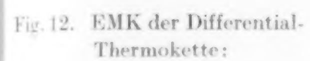


Fig. 11. EMK der Thermoketten: $Pt/Cu_{1\cdot 71}Te$.

Die eingeklammerten Zahlen geben die Temperatur der Vorbehandlung an. Bei beiden Arten von Thermoketten tritt im Temperaturgebiet unserer Messungen kein Minimum der EMK mehr auf. In Fig. 12 führen wir als Beispiel die EMK der Differential-Thermoketten von Legierungen der Zusammensetzung $Cu_{1\cdot 95}Te$ verschiedener thermischer Vorbehandlung an. Die übrigen, in Tabelle 4 und 5 verzeichneten Ketten verhalten sich qualitativ vollkommen analog.





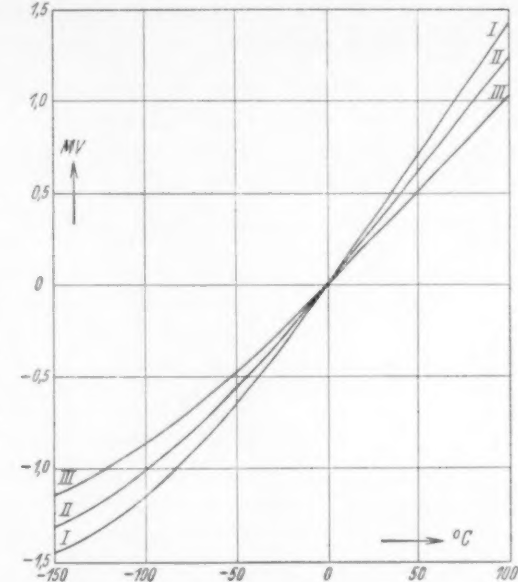


Fig. 12. EMK der Differential-Thermokette:

I. $Cu_{1\cdot95}Te(410°)/Cu_{1\cdot95}Te$ (300°).
II. $Cu_{1\cdot95}Te(370°)/Cu_{1\cdot95}Te$ (300°).
III. $Cu_{1\cdot95}Te(335°)/Cu_{1\cdot95}Te$ (300°).

Tabelle 4. Thermokraft der Differential-Thermoketten: $Cu_{2-x_1}Te/Cu_{2-x_2}Te$.
(Kombination von Legierungen verschiedener Konzentration.)
$dE/dT = \alpha + 2\beta t + 3\gamma t^2$ Volt/Grad.

Temp. der Vorbeh.	$Cu_{1\cdot95}Te/Cu_{1\cdot87}Te$			$Cu_{1\cdot95}Te/Cu_{1\cdot80}Te$			$Cu_{1\cdot95}Te/Cu_{1\cdot71}Te$		
°C	$\alpha\cdot10^7$	$\beta\cdot10^8$	$\gamma\cdot10^{10}$	$\alpha\cdot10^7$	$\beta\cdot10^8$	$\gamma\cdot10^{10}$	$\alpha\cdot10^7$	$\beta\cdot10^8$	$\gamma\cdot10^{10}$
300	— 21·4	—	+0·267	— 29·4	— 0·18	+ 0·29	— 1·2	+ 0·18	—0·07
335	— 11	— 0·13	+0·18	— 32	— 0·70	+ 0·35	— 21·7	+ 0·16	—0·12
370	— 11	— 0·26	—0·16	— 28	— 0·33	+ 0·03	— 12	+ 0·03	+0·007
410	— 10	— 0·18	—0·18	— 17	— 0·01	— 0·14	— 14	— 0·35	+0·06

Tabelle 5. Thermokraft der Differential-Thermoketten:
$Cu_{2-x}Te(t_1\,°C)/Cu_{2-x}Te(t_2\,°C)$.
(Kombination von Legierungen verschiedener Vorbehandlung.)
$dE/dT = \alpha + 2\beta t + 3\gamma t^2$ Volt/Grad.

Konzentration der Legierungen	$Cu_{2-x}Te$ (300° C)/ $Cu_{2-x}Te$ (335° C)			$Cu_{2-x}Te$ (300° C)/ $Cu_{2-x}Te$ (370° C)			$Cu_{2-x}Te$ (300° C)/ $Cu_{2-x}Te$ (410° C)		
	$\alpha\cdot10^7$	$\beta\cdot10^8$	$\gamma\cdot10^{10}$	$\alpha\cdot10^7$	$\beta\cdot10^8$	$\gamma\cdot10^{10}$	$\alpha\cdot10^7$	$\beta\cdot10^8$	$\gamma\cdot10^{10}$
$Cu_{1\cdot95}Te$	— 99·2	— 0·85	+ 0·454	— 119·2	— 1·15	+ 0·64	— 137·2	— 1·38	+ 0·867
$Cu_{1\cdot87}Te$	— 88·8	— 0·98	+ 0·37	— 108·8	— 1·41	+ 0·214	— 125·8	— 1·56	+ 0·423
$Cu_{1\cdot80}Te$	—102	— 1·37	+ 0·514	— 118	— 1·30	+ 0·378	— 125	— 1·21	+ 0·438
$Cu_{1\cdot71}Te$	— 79	— 0·83	+ 0·61	— 108	— 1·0	+ 0·59	— 125	— 0·85	+ 0·77

3. Ausbreitungsdiffusion.

Die Untersuchung der Ausbreitungsdiffusion und der Fremddiffusion in Phasen nicht stöchiometrischer Zusammensetzung hat im Falle der Kupfer—Selen-Legierungen zu dem mehrfach begründeten Ergebnis geführt, daß in diesen Phasen gegenüber der normalen Platzwechseldiffusion (in Phasen streng stöchiometrischer Zusammensetzung) neue Kräfte auftreten, die eine Beschleunigung

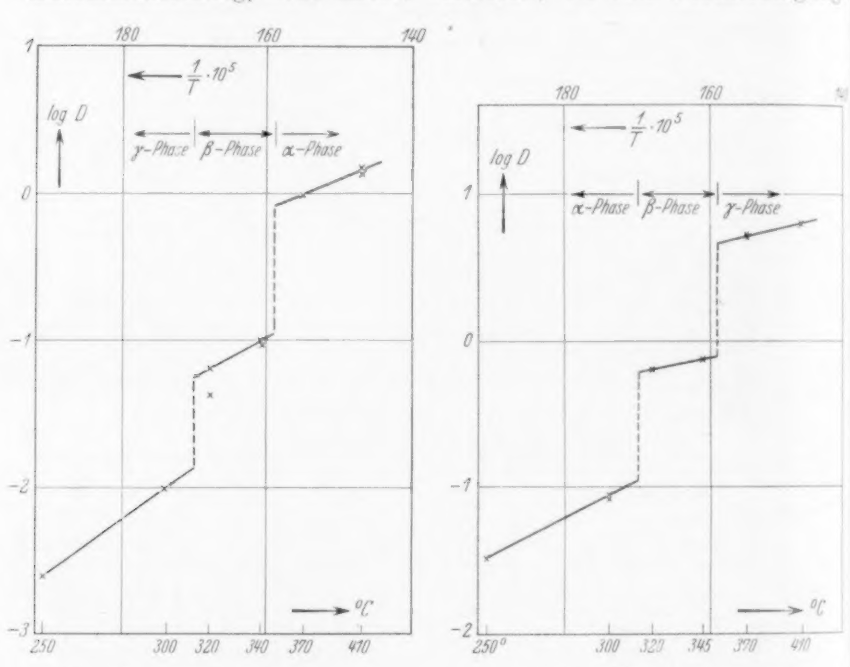


Fig. 13. Diffusionskonstanten: $1\ Cu_{1\cdot 95}Te \rightleftarrows 3\ Cu_{1\cdot 87}Te$.

Fig. 14. Diffusionskonstanten: $1\ Cu_{1\cdot 84}Te \rightleftarrows 3\ Cu_{1\cdot 75}Te$.

des Konzentrationsausgleichs um den Faktor etwa 10 bis 20 bewirken[1]). Bei den Kupfer—Tellur-Legierungen ist ein ähnlicher Effekt zu erwarten. Wir haben daher, um dies zu prüfen, die Konstanten der Ausbreitungsdiffusion und (vgl. den folgenden Abschnitt) die elektrolytischen Überführungszahlen für einige Legierungen gemessen.

Die Diffusionskonstanten wurden nach dem Vierschichtenverfahren und nach der Wägemethode ermittelt (vgl. Tabelle 6). Der

[1]) loc. cit. I; loc. cit. II.

Überschuß an Kupfer der Schicht I gegenüber den Schichten II bis IV wurde für jeden einzelnen Versuch gesondert festgestellt. Zu diesem Zweck wurde nach Durchführung des eigentlichen Diffusionsversuches (vgl. Tabelle 6, Gewichtsänderung nach z Tagen) durch weiter fortgesetztes Tempern der vollständige Konzentrationsausgleich herbeigeführt (vgl. Tabelle 6, Gewichtsänderung nach Ausgleich). Der ursprüngliche Überschuß an Kupfer der Schicht I ist dann gleich der vierfachen Gewichtszunahme einer der Schichten II bis IV (vgl. Tabelle 6: $S = \Sigma s$). Unter s ist die Verteilung des überschüssigen Kupfers auf die vier Schichten nach z Tagen angegeben. Die halbe Höhe der einzelnen Schichten ist mit h bezeichnet. Es wurden jeweils zwei Parallelversuche mit gleich hohen bzw. schweren Schichten durchgeführt. Der Vergleich der Gewichtsänderungen einander entsprechender Schichten beweist die vorzügliche Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche. Infolgedessen stimmen auch die Einzelwerte der Diffusionskonstanten, die sich für die einzelnen Schichten berechnen lassen ($D_a^{Cu^{\cdot}}$), für einander entsprechende Schichten weitgehend miteinander überein. Dagegen zeigen die Einzelwerte innerhalb eines Versuches von Schicht zu Schicht einen systematischen Gang. Hierdurch wird angezeigt, daß das Ficksche Diffusionsgesetz nicht streng erfüllt ist. Die Abweichungen sind auf die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstante zurückzuführen. Wie die in Fig. 15 dargestellten Isothermen der Mittelwerte (vgl. Tabelle 6, D_m) zeigen, ändert sich die Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion im gleichen Sinne, wie die spezifische Leitfähigkeit (vgl. auch die entsprechenden Beobachtungen bei den Kupfer—Selen-Legierungen).

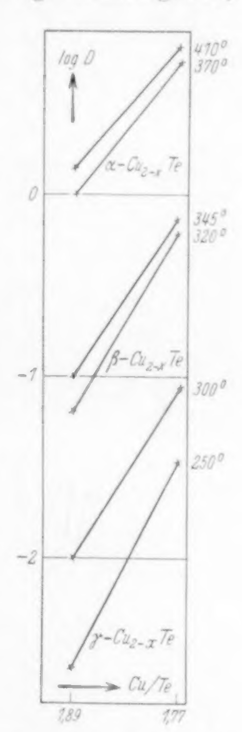


Fig. 15. Isothermen der Diffusionskonstanten.

Wie besondere Versuche ergeben haben, ist die Diffusionsgeschwindigkeit, im Gegensatz zu der spezifischen Leitfähigkeit nicht merklich von der Vorbehandlung der Legierungen abhängig. Trotzdem wurden die Preßkörper vor Beginn der Diffusion mehrere Tage

Tabelle 6. Diffusion in $Cu_{2-x}Te$.

	Gewicht vor der Diffusion	Gewichts-änderung nach z Tagen	Gewichts-änderung nach Ausgleich	s g Cu	$D_a^{Cu^+}$ cm² Tag⁻¹	
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	4·0968	— 0·0327	— 0·0656	0·0548	1·22	$t = 410°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	4·0483	+ 0·0307	+ 0·0219	0·0307		$z = 0·123$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	4·0287	+ 0·0018	+ 0·0218	0·0018	1·17	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	4·0338	+ 0·0003	+ 0·0219	0·0003	1·96	$S = 0·0875$ g Cu
				$D_m = 1·32$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	4·0352	— 0·0323	— 0·0644	0·0536	1·14	$t = 410°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	4·0380	+ 0·0305	+ 0·0215	0·0305		$z = 0·123$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	4·0355	+ 0·0013	+ 0·0214	0·0013	0·81	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	4·0415	+ 0·0005	+ 0·0215	0·0005	2·26	$S = 0·0859$ g Cu
				$D_m = 1·47$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	4·1828	— 0·0155	— 0·0669	0·0737	0·48	$t = 370°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	4·0416	+ 0·0124	+ 0·0222	0·0124	0·31	$z = 0·123$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	4·0464	+ 0·0029	+ 0·0223	0·0029	1·47	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	4·0601	+ 0·0004	+ 0·0224	0·0004	2·11	$S = 0·0892$ g Cu
				$D_m = 0·99$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	4·0608	— 0·0150	— 0·0650	0·0717	0·48	$t = 370°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	4·0477	+ 0·0120	+ 0·0217	0·0120	0·39	$z = 0·123$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	4·0443	+ 0·0026	+ 0·0217	0·0026	1·41	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	4·0368	+ 0·0004	+ 0·0216	0·0004	2·11	$S = 0·0867$ g Cu
				$D_m = 0·98$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0316	— 0·0041	— 0·0325	0·0392	0·038	$t = 345°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0245	+ 0·0030	+ 0·0108	0·0030	0·019	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	2·0279	+ 0·0008	+ 0·0109	0·0008	0·29	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0250	+ 0·0003	+ 0·0108	0·0003	0·63	$S = 0·0433$ g Cu
				$D_m = 0·09$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0483	— 0·0042	— 0·0350	0·0425	0·038	$t = 345°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0276	+ 0·0031	+ 0·0116	0·0031	0·017	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	2·0319	+ 0·0008	+ 0·0117	0·0008	0·28	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0327	+ 0·0003	+ 0·0117	0·0003	0·63	$S = 0·0467$ g Cu
				$D_m = 0·086$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0265	— 0·0034	— 0·0325	0·0399	0·026	$t = 320°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0240	+ 0·0026	+ 0·0108	0·0026	0·013	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	2·0177	+ 0·0007	+ 0·0108	0·0007	0·28	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0290	+ 0·0003	+ 0·0109	0·0003	0·63	$S = 0·0433$ g Cu
				$D_m = 0·062$		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	Gewicht vor der Diffusion	Gewichts-änderung nach *z* Tagen	Gewichts-änderung nach Ausgleich	*s* g *Cu*	$D_a^{Cu^+}$ cm² Tag⁻¹	
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0646	— 0·0034	— 0·0374	0·0465	0·018	$t = 320°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0177	+ 0·0025	+ 0·0125	0·0025	0·010	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	2·0210	+ 0·0006	+ 0·0125	0·0006	0·24	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0222	+ 0·0002	+ 0·0124	0·0002	0·54	$S = 0·0499$ g *Cu*
				$D_m = 0·04$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0447	— 0·0133	— 0·0322	0·0296	0·0004	$t = 300°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0252	+ 0·0060	+ 0·0109	0·0060	0·0001	$z = 1$ Tag
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0263	+ 0·0042	+ 0·0107	0·0042	0·027	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0222	+ 0·0033	+ 0·0106	0·0033	0·058	$S = 0·0429$ g *Cu*
				$D_m = 0·0096$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0315	— 0·0012	— 0·0325	0·0422	0·0025	$t = 300°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0310	+ 0·0007	+ 0·0108	0·0007	0·0005	$z = 20$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	2·0357	+ 0·0004	+ 0·0109	0·0004	0·0053	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0380	+ 0·0001	+ 0·0110	0·0001	0·013	$S = 0·434$ g *Cu*
				$D_m = 0·0097$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0403	— 0·0016	— 0·0332	0·0427	0·0002	$t = 250°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0297	+ 0·0010	+ 0·0112	0·0010	0·0001	$z = 3$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	2·0324	+ 0·0004	+ 0·0111	0·0004	0·0085	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0108	+ 0·0001	+ 0·0109	0·0001	0·019	$S = 0·0443$ g *Cu*
				$D_m = 0·0018$		
$Cu_{1\cdot95}Te$ I	2·0438	— 0·0016	— 0·0318	0·0408	0·0002	$t = 250°$ C
$Cu_{1\cdot87}Te$ II	2·0450	+ 0·0011	+ 0·0107	0·0011	0·0001	$z = 3$ Tage
$Cu_{1\cdot87}Te$ III	2·0346	+ 0·0004	+ 0·0106	0·0004	0·0092	$h = 0·204$ cm
$Cu_{1\cdot87}Te$ IV	2·0170	+ 0·0001	+ 0·0105	0·0001	0·02	$S = 0·0424$ g *Cu*
				$D_m = 0·0018$		
$Cu_{1\cdot87}Te$ I	2·0228	— 0·0063	— 0·0095	0·0074	0·08	$t = 300°$ C
$Cu_{1\cdot84}Te$ II	2·0230	+ 0·0030	+ 0·0032	0·0030	0·018	$z = 2$ Tage
$Cu_{1\cdot84}Te$ III	2·0155	+ 0·0023	+ 0·0031	0·0023	0·14	$h = 0·21$ cm
$Cu_{1\cdot84}Te$ IV	2·0212	+ 0·0011	+ 0·0032	0·0011	0·12	$S = 0·0137$ g *Cu*
				$D_m = 0·10$		
$Cu_{1\cdot87}Te$ I	2·0181	— 0·0063	— 0·0095	0·0074	0·08	$t = 300°$ C
$Cu_{1\cdot84}Te$ II	2·0236	+ 0·0028	+ 0·0032	0·0028	0·15	$z = 2$ Tage
$Cu_{1\cdot84}Te$ III	2·0303	+ 0·0023	+ 0·0032	0·0023	0·14	$h = 0·21$ cm
$Cu_{1\cdot84}Te$ IV	2·0097	+ 0·0012	+ 0·0031	0·0012	0·13	$S = 0·0137$ g *Cu*
				$D_m = 0·12$		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	Gewicht vor der Diffusion	Gewichts-änderung nach z Tagen	Gewichts-änderung nach Ausgleich	s g Cu	$D_a^{Cu^+}$ cm² Tag⁻¹	
$Cu_{1·87}Te$ I	2·0194	− 0·0016	− 0·0095	0·0121	0·0044	$t = 250°$ C
$Cu_{1·84}Te$ II	2·0205	+ 0·0015	+ 0·0032	0·0015	0·0040	$z = 2$ Tage
$Cu_{1·84}Te$ III	2·0174	+ 0·0002	+ 0·0031	0·0003	0·018	$h = 0·21$ cm
$Cu_{1·84}Te$ IV	2·0212	± 0·0000	+ 0·0032	—	—	$S = 0·0137$ g Cu
				D_m =	0·0062	
$Cu_{1·87}Te$ I	2·0213	− 0·0024	− 0·0095	0·0113	0·0099	$t = 250°$ C
$Cu_{1·84}Te$ II	2·0286	+ 0·0020	+ 0·0032	0·0020	0·0070	$z = 2$ Tage
$Cu_{1·84}Te$ III	2·0222	+ 0·0003	+ 0·0032	0·0003	0·022	$h = 0·21$ cm
$Cu_{1·84}Te$ IV	2·0125	+ 0·0001	+ 0·0031	0·0001	0·043	$S = 0·0137$ g Cu
				D_m =	0·019	
$Cu_{1·84}Te$ I	4·0282	− 0·0374	− 0·0700	0·0559	5·71	$t = 410°$ C
$Cu_{1·75}Te$ II	4·0293	+ 0·0255	+ 0·0233	0·0255	3·29	$z = 0·0625$ Tage
$Cu_{1·75}Te$ III	4·0312	+ 0·0083	+ 0·0234	0·0083	6·25	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1·75}Te$ IV	4·0280	+ 0·0036	+ 0·0233	0·0036	9·59	$S = 0·0933$ g Cu
				D_m =	6·37	
$Cu_{1·84}Te$ I	4·0384	− 0·0370	− 0·0700	0·0563	5·55	$t = 410°$ C
$Cu_{1·75}Te$ II	4·0233	+ 0·0253	+ 0·0233	0·0253	3·2	$z = 0·0625$ Tage
$Cu_{1·75}Te$ III	4·0318	+ 0·0082	+ 0·0234	0·0082	6·19	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1·75}Te$ IV	4·0240	+ 0·0035	+ 0·0233	0·0035	9·52	$S = 0·0933$ g Cu
				D_m =	6·27	
$Cu_{1·84}Te$ I	4·0308	− 0·0304	− 0·0700	0·0629	3·62	$t = 370°$ C
$Cu_{1·75}Te$ II	4·0385	+ 0·0206	+ 0·0233	0·0206	1·78	$z = 0·0625$ Tage
$Cu_{1·75}Te$ III	4·0436	+ 0·0068	+ 0·0234	0·0068	5·29	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1·75}Te$ IV	4·0284	+ 0·0030	+ 0·0233	0·0030	8·82	$S = 0·0933$ g Cu
				D_m =	5·17	
$Cu_{1·84}Te$ I	4·0334	− 0·0302	− 0·0700	0·0631	3·58	$t = 370°$ C
$Cu_{1·75}Te$ II	4·0340	+ 0·0203	+ 0·0234	0·0203	1·74	$z = 0·0625$ Tage
$Cu_{1·75}Te$ III	4·0259	+ 0·0067	+ 0·0233	0·0067	5·75	$h = 0·41$ cm
$Cu_{1·75}Te$ IV	4·0297	+ 0·0032	+ 0·0233	0·0032	9·02	$S = 0·0933$ g Cu
				D_m =	5·31	
$Cu_{1·84}Te$ I	2·0142	− 0·0175	− 0·0348	0·0289	0·62	$t = 345°$ C
$Cu_{1·75}Te$ II	2·0284	+ 0·0119	+ 0·0116	0·0119	0·34	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1·75}Te$ III	2·0250	+ 0·0038	+ 0·0116	0·0038	0·73	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1·75}Te$ IV	2·0239	+ 0·0018	+ 0·0116	0·0018	1·2	$S = 0·0464$ g Cu
				D_m =	0·74	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	Gewicht vor der Diffusion	Gewichts-änderung nach z Tagen	Gewichts-änderung nach Ausgleich	s g Cu	$D_a^{Cu^+}$ cm² Tag⁻¹	
$Cu_{1\cdot84}Te$ I	2·0130	− 0·0172	− 0·0348	0·0292	0·60	$t = 345°$ C
$Cu_{1\cdot75}Te$ II	2·0250	+ 0·0118	+ 0·0116	0·0118	0·33	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1\cdot75}Te$ III	2·0260	+ 0·0036	+ 0·0116	0·0036	0·70	$h = 0·204$ cm
$Cu_{1\cdot75}Te$ IV	2·0264	+ 0·0018	+ 0·0116	0·0018	1·2	$S = 0·0464$ g Cu
				$D_m = 0·72$		
$Cu_{1\cdot84}Te$ I	2·0271	− 0,0145	− 0·0348	0·0319	0·42	$t = 320°$ C
$Cu_{1\cdot75}Te$ II	2·0275	+ 0·0104	+ 0·0116	0·0104	0·23	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1\cdot75}Te$ III	2·0308	+ 0·0028	+ 0·0116	0·0028	0·57	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot75}Te$ IV	2·0202	+ 0·0014	+ 0·0116	0·0014	1·1	$S = 0·0464$ g Cu
				$D_m = 0·62$		
$Cu_{1\cdot84}Te$ I	2·0193	− 0·0146	− 0·0348	0·0318	0·42	$t = 320°$ C
$Cu_{1\cdot75}Te$ II	2·0208	+ 0·0104	+ 0·0116	0·0104	0·23	$z = 0·125$ Tage
$Cu_{1\cdot75}Te$ III	2·0264	+ 0·0038	+ 0·0116	0·0028	0·57	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot75}Te$ IV	2·0212	+ 0·0014	+ 0·0114	0·0014	1·1	$S = 0·0464$ g Cu
				$D_m = 0·62$		
$Cu_{1\cdot84}Te$ I	2·0230	− 0·0108	− 0·0348	0·0356	0·029	$t = 300°$ C
$Cu_{1\cdot75}Te$ II	2·0210	+ 0·0042	+ 0·0116	0·0042	0·0042	$z = 1$ Tag
$Cu_{1\cdot75}Te$ III	2·0341	+ 0·0034	+ 0·0116	0·0034	0·082	$h = 0·204$ cm
$Cu_{1\cdot75}Te$ IV	2·0343	+ 0·0032	+ 0·0116	0·0032	0·200	$S = 0·0464$ g Cu
				$D_m = 0·083$		
$Cu_{1\cdot84}Te$ I	2·0298	− 0·0109	− 0·0348	0·0355	0·029	$t = 300°$ C
$Cu_{1\cdot75}Te$ II	2·0376	+ 0·0039	+ 0·0116	0·0039	0·0035	$z = 1$ Tag
$Cu_{1\cdot75}Te$ III	2·0334	+ 0·0037	+ 0·0116	0·0037	0·09	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot75}Te$ IV	2·0360	+ 0·0033	+ 0·0116	0·0033	0·21	$S = 0·0464$ g Cu
				$D_m = 0·087$		
$Cu_{1\cdot84}Te$ I	2·0215	− 0·0059	− 0·0348	0·0405	0·0083	$t = 250°$ C
$Cu_{1\cdot75}Te$ II	2·0250	+ 0·0028	+ 0·0115	0·0028	0·0017	$z = 1$ Tag
$Cu_{1\cdot75}Te$ III	2·0258	+ 0·0018	+ 0·0115	0·0018	0·054	$h = 0·204$ cm
$Cu_{1\cdot75}Te$ IV	2·0278	+ 0·0012	+ 0·0117	0·0012	0·13	$S = 0·0464$ g Cu
				$D_m = 0·033$		
$Cu_{1\cdot84}Te$ I	2·0171	− 0·0060	− 0·0348	0·0404	0·0087	$t = 250°$ C
$Cu_{1\cdot75}Te$ II	2·0263	+ 0·0029	+ 0·0116	0·0029	0·0018	$z = 1$ Tag
$Cu_{1\cdot75}Te$ III	2·0188	+ 0·0018	+ 0·0116	0·0018	0·054	$h = 0·205$ cm
$Cu_{1\cdot75}Te$ IV	2·0332	+ 0·0013	+ 0·0116	0·0013	0·1	$S = 0·0464$ g Cu
				$D_m = 0·033$		

bei den jeweiligen Versuchstemperaturen getempert. Im Bereich der einzelnen Phasen ist die Diffusionsgeschwindigkeit nur wenig von der Temperatur abhängig, der Übergang von einer Phase zur anderen bewirkt eine unstetige Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit (vgl. Fig. 13 und 14).

4. Überführungszahlen.

Am Beispiel der Kupfer—Selen-Legierungen ist früher gezeigt worden[1]), daß beim Stromdurchgang durch halbmetallische Legierungen nicht stöchiometrischer Zusammensetzung Konzentrationsänderungen auftreten, die zur Bestimmung der elektrolytischen Überführungszahlen benutzt werden können. Eine kathodische Metallabscheidung findet bei genügend kleinen Stromdichten (verwendet wurden Stromdichten bis zu 10 A/cm²) nicht statt; infolge der eigenartigen Struktur dieser Phasen besetzen die zur Kathode wandernden Metallkationen die dort vorhandenen Leerstellen im Kationenteilgitter. Gleichzeitig wird in der Nähe der Anode die Zahl der Leerstellen durch Abwanderung der Kationen vermehrt. Die Bestimmung der Konzentrationsverschiebung kann durch Wägung der einzelnen elektrolytischen Schichten (Preßkörper) erfolgen.

Bei der Durchführung der Messung ist zu beachten, daß die Elektrolyse infolge der dabei auftretenden Konzentrationsänderungen von einer Rückdiffusion der wandernden Metallkationen begleitet ist. Diese hat bei genügend großer Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge, daß ein stationärer Zustand erreicht wird, bei dem eine elektrolytische Überführung von Metallkationen nicht mehr stattfindet. Die aus den überführten Gewichtsmengen der Kationen berechneten Überführungszahlen fallen unter diesen Umständen zu niedrig aus. Aus diesem Grunde wurde in der genannten Arbeit (loc. cit, II) eine Methode zur Bestimmung der Überführungszahlen angegeben, die sich auf die Bestimmung des stationären Konzentrationsgefälles in stromdurchflossenen Legierungen gründet. Im Falle der Kupfer—Tellur-Legierungen ist die Geschwindigkeit der Rückdiffusion wesentlich kleiner, der elektrolytische Effekt größer, als bei den Kupfer—Selen-Legierungen. Bei Anwendung genügend hoher Stromdichten konnte daher die Elektrolyse abgebrochen werden, ehe die Rückdiffusion eine Störung der Messung bewirken konnte. Die Kontrolle hierfür ist die Gewichtskonstanz der mittleren Schichten. In Tabellen 7 bis 10 führen wir

[1]) loc. cit. II.

einige Versuche dieser Art an. Die Überführungszahl (n^{Cu^+}) ergibt sich dann als Quotient der insgesamt durch die unveränderte Mittelschicht überführten Gewichtsmenge und des Stromäquivalenten der Cu^+-Ionen.

Tabelle 7. Elektrolyse von $Cu_{1\cdot77}Te$, $t = 410°$ C.

	Gewicht vor der Elektrolyse	Gewichtsänderung nach		
		1 Stunde (5 A)	29 Stunden (5 A)	weiteren 20 Stunden (1 A)
Pt-Anode	—	—	—	—
$Cu_{1\cdot77}Te$ I	2·0434	— 0·0065	— 0·0225	— 0·0175
$Cu_{1\cdot77}Te$ II	2·0318	— 0·0019	— 0·0082	— 0·0096
$Cu_{1\cdot77}Te$ III	2·0423	± 0·0000	— 0·0073	— 0·0065
$Cu_{1\cdot77}Te$ IV	2·0318	± 0·0000	— 0·0053	— 0·0048
$Cu_{1\cdot77}Te$ V	2·0332	+ 0·0027	— 0·0005	— 0·0004
$Cu_{1\cdot77}Te$ VI	2·0330	+ 0·0058	+ 0·0440	+ 0·0390
Pt-Kathode	—	—	—	—
$n^{Cu^+} \cdot 10^4$	—	7·17	(1·28)	(0·99)
Pt-Anode	—	—	—	—
$Cu_{1\cdot77}Te$ I	2·0307	— 0·0056	— 0·0134	— 0·0081
$Cu_{1\cdot77}Te$ II	2·0357	— 0·0019	— 0·0096	— 0·0067
$Cu_{1\cdot77}Te$ III	2·0277	± 0·0000	— 0·0083	— 0·0070
$Cu_{1\cdot77}Te$ IV	2·0307	± 0·0000	— 0·0047	— 0·0029
$Cu_{1\cdot77}Te$ V	2·0289	+ 0·0020	— 0·0014	— 0·0012
$Cu_{1\cdot77}Te$ VI	2·0270	+ 0·0054	+ 0·0371	+ 0·0258
Pt-Kathode	—	—	—	—
$n^{Cu^+} \cdot 10^4$	—	6·24	(1·08)	(0·66)

Tabelle 8. Elektrolyse von $Cu_{1\cdot77}Te$, $t = 335°$ C.

	Gewicht		Gewichtsänderung nach 4 Std. (5 A.)	Gewicht		Gewichtsänderung nach 4 Std. (5 A)
	vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse		vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse	
Pt-Anode	—	—	—	—	—	—
$Cu_{1\cdot77}Te$ I	2·0295	2·0260	— 0·0035	2·0362	2·0319	— 0·0043
$Cu_{1\cdot77}Te$ II	2·0299	2·0281	— 0·0018	2·0352	2·0334	— 0·0018
$Cu_{1\cdot77}Te$ III	2·0312	2·0305	— 0·0007	2·0323	2·0323	± 0·0000
$Cu_{1\cdot77}Te$ IV	2·0274	2·0276	± 0·0000	2·0421	2·0422	± 0·0000
$Cu_{1\cdot77}Te$ V	2·0343	2·0362	+ 0·0019	2·0303	2·0305	+ 0·0002
$Cu_{1\cdot77}Te$ VI	2·0276	2·0316	+ 0·0040	2·0388	2·0448	+ 0·0060
Pt-Kathode	—	—	—	—	—	—
$n^{Cu^+} \cdot 10^4$	—	—	1·29	—	—	1·31

Tabelle 9. Elektrolyse von $Cu_{1·85}Te$, $t = 410°$ C.

	Gewicht vor der Elektrolyse	Gewicht nach der Elektrolyse	Gewichts-änderung nach 1 Std. (5 A)	Gewicht vor der Elektrolyse	Gewicht nach der Elektrolyse	Gewichts-änderung nach 1 Std. (5 A)
Pt-Anode	—	—	—	—	—	—
$Cu_{1·85}Te$ I	2·0418	2·0361	— 0·0057	2·0079	2·0013	— 0·0066
$Cu_{1·85}Te$ II	2·0298	2·0296	— 0·0002	2·0248	2·0248	± 0·0000
$Cu_{1·85}Te$ III	2·0107	2·0107	± 0·0000	2·0172	2·0172	± 0·0000
$Cu_{1·85}Te$ IV	2·0294	2·0294	± 0·0000	2·0344	2·0345	+ 0·0001
$Cu_{1·85}Te$ V	2·0376	2·0376	± 0·0000	2·0257	2·0258	+ 0·0001
$Cu_{1·85}Te$ VI	2·0124	2·0183	+ 0·0059	2·0159	2·0223	+ 0·0064
Pt-Kathode	—	—	—	—	—	—
$n^{Cu^+} \cdot 10^4$	—	—	4·81	—	—	5·56

Tabelle 10. Elektrolyse von $Cu_{1·85}Te$, $t = 335°$ C.

	Gewicht vor der Elektrolyse	Gewicht nach der Elektrolyse	Gewichts-änderung nach 4 Std. (5 A)	Gewicht vor der Elektrolyse	Gewicht nach der Elektrolyse	Gewichts-änderung nach 4 Std. (5 A)
Pt-Anode	—	—	—	—	—	—
$Cu_{1·85}Te$ I	2·0227	2·0147	— 0·0080	2·0185	2·0115	— 0·0070
$Cu_{1·85}Te$ II	2·0271	2·0258	— 0·0013	2·0395	2·0376	— 0·0019
$Cu_{1·85}Te$ III	2·0345	2·0345	± 0·0000	2·0299	2·0297	— 0·0002
$Cu_{1·85}Te$ IV	2·0177	2·0177	± 0·0000	2·0103	2·0103	± 0·0000
$Cu_{1·85}Te$ V	2·0235	2·0256	+ 0·0021	2·0332	2·0332	± 0·0000
$Cu_{1·85}Te$ VI	2·0014	2·0084	+ 0·0070	2·0342	2·0433	+ 0·0091
Pt-Kathode	—	—	—	—	—	—
$n^{Cu^+} \cdot 10^4$	—	—	1·72	—	—	1·52

Bei länger andauernder Elektrolyse mit gleicher Stromstärke, z. B. 5 A (vgl. Tabelle 7, Spalte 3 und 4) sind die überführten Gewichtsmengen infolge der weiter fortgeschrittenen Rückdiffusion nicht mehr proportional der Zeit. Durch nachträgliche Erniedrigung der Stromstärke (z. B. auf 1 A, vgl. Tabelle 7, Spalte 5) läßt es sich sogar erreichen, daß die durch Elektrolyse überführte Gewichtsmenge der Metallkationen kleiner wird, als die durch Rückdiffusion in umgekehrter Richtung transportierte Gewichtsmenge. Die Gewichtsänderungen nehmen daher wieder ab. In diesen Fällen berechnen sich für die Überführungszahlen natürlich zu kleine Werte. Eine Zusammenstellung der ermittelten Überführungszahlen findet sich in Tabelle 11.

Tabelle 11. Überführungszahlen: $Cu_{2-x}Te$.

	$n^{Cu^+} \cdot 10^4$	
	α-$Cu_{2-x}Te$: 410° C	β-$Cu_{2-x}Te$: 335° C
$Cu_{1\cdot85}Te$	4·81; 5·56	1·52; 1·72
$Cu_{1\cdot77}Te$	6·27; 7·17	1·29; 1·31

Aus Überführungszahlen und spezifischer Leitfähigkeit ergibt sich nach

$$\varkappa^{Cu^+} = n^{Cu^+} \cdot \varkappa_0 \tag{3}$$

die Teilleitfähigkeit der Cu^+-Ionen (Tabelle 16: $\varkappa^{Cu^+}$ gef.). Ein zweiter Wert hierfür ergibt sich aus der Diffusionskonstanten $D_a^{Cu^+}$ nach der Beziehung:

$$D_a^{Cu^+} = \frac{R \cdot T}{N} C \cdot \varkappa^{Cu^+}. \tag{4}$$

Der hiernach berechnete Wert ist unter $\varkappa^{Cu^+}$ ber. aufgeführt. Es ergibt sich, daß dieser bis zu etwa drei- bis viermal größer ist als der experimentell gefundene.

Schlußbemerkungen.

Nachfolgend diskutieren wir die Ergebnisse unserer Arbeit unter Zugrundelegung der Fehlordnungslehre von C. WAGNER und W. SCHOTTKY.

I. Zur Entscheidung der Frage, ob in den Kupfer—Tellur-Legierungen Elektronen-Überschußleitung oder Elektronen-Defektleitung vorliegt, kann die spezifische Leitfähigkeit und die Thermokraft der Legierungen als Kriterium benutzt werden. Die wichtigsten Kriterien sind in der vorhergehenden Arbeit (loc. cit. I) zusammengestellt worden. Bei der Diskussion beschränken wir uns auf die Legierungen von der Konzentration $Cu_{1\cdot96}Te$ bis $Cu_{1\cdot80}Te$, d. h. auf das Konzentrationsgebiet, in dem die Leitfähigkeit sich mit der Konzentration stetig ändert (vgl. Fig. 2, Maximum der Leitfähigkeit: $Cu_{1\cdot80}Te$). Es ergibt sich, daß die Kupfer—Tellur-Legierungen und die Kupfer—Selen-Legierungen einander weitgehend entsprechen.

a) Die Elektronenleitfähigkeit von Legierungen gleicher Vorbehandlung nimmt mit dem Überschuß der elektronegativen Komponente bzw. mit der Zunahme der Zahl der Leerstellen im Kationenteilgitter zu. Hieraus ist auf überwiegende Elektronen-Defektleitung zu schließen.

b) In beiden Arten von Differential-Thermoketten (Kombination von Legierungen verschiedener Konzentration und gleicher Vor-

behandlung bzw. Kombination von Legierungen gleicher Konzentration und verschiedener Vorbehandlung) fließt in der kalten Kontaktstelle der negative Strom vom gutleitenden zum schlechter leitenden Material. Hieraus ist gleichfalls auf überwiegende Elektronen-Defektleitung zu schließen.

c) Die hohe spezifische Leitfähigkeit der Legierungen und der negative Temperaturkeoffizient der Leitfähigkeit (metallische Leitfähigkeit) deutet unserer Auffassung nach darauf hin, daß gleichzeitig ein wesentlicher Teil der Elektrizitätsleitung durch Überschußelektronen besorgt wird.

d) Für die Thermokraft von Differential-Thermoketten ergibt sich bei Überschußleitung, sofern die Leitfähigkeit proportional der Elektronenkonzentration gesetzt werden kann:

$$\frac{dE}{dT}\,(\text{Überschußleitung}) = +\frac{R}{F}\cdot \ln\frac{\varkappa^{\mathrm{I}}}{\varkappa^{\mathrm{II}}}. \tag{5}$$

($\varkappa^{\mathrm{I}} > \varkappa^{\mathrm{II}}$ = spezifische Leitfähigkeit von Leiter I und Leiter II). Bei Defektleitung ergibt sich nach C. Wagner[1]), falls die Zahl der Elektronen-Defektstellen klein gegen die Zahl der Gitterplätze ist, und wenn die Leitfähigkeit proportional der Defektstellenkonzentration gesetzt werden kann:

$$\frac{dE}{dT}\,(\text{Defektleitung}) = -\frac{R}{F}\cdot \ln\frac{\varkappa^{\mathrm{I}}}{\varkappa^{\mathrm{II}}}. \tag{5a}$$

Die beiden Gleichungen sind bis auf das Vorzeichen identisch. Die experimentelle Prüfung hat in beiden Fällen für Halbleiterkombinationen zu befriedigenden Ergebnissen geführt[2]).

Versuchsweise haben wir die für Halbleiter mit Elektronen-Defektleitung bewährte Beziehung [Gleichung (5a)] zur Berechnung der Thermokraft der Differential-Thermoketten der halbmetallischen Legierungen benutzt. Hierzu haben wir außer den Kupfer—Tellur-Legierungen auch die Kupfer—Selen-Legierungen (loc. cit. I) herangezogen. Das Ergebnis ist in den Tabellen 12 bis 15 zusammengestellt. Wie der Vergleich der experimentell gefundenen und der berechneten Werte zeigt, ist das Ergebnis günstiger, als in Anbetracht der Voraussetzungen der Gleichung (2) erwartet werden konnte. Größen-

[1]) C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 195. [2]) Defektleitung: Cu_2O (C. Wagner und H. Dünwald, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) **212**). *NiO* (H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59). *CuJ* (K. Nagel und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 71). Überschußleitung: *ZnO* (H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199.

Tabelle 12.

Thermokraft der Differential-Thermoketten: $Cu_{2-x_1}Se/Cu_{2-x_2}Se$[1]).

Temperatur der Vorbehandlung: 300° C.

	150° C	200° C	250° C	300° C
		$Cu_{1\cdot96}Se/Cu_{1\cdot89}Se$.		
$dE/dT.10^5$ gef.	−1·73	−1·52	−1·32	−1·11
$dE/dT\cdot10^5$ ber.	−2·91	−2·71	−2·65	−2·57
		$Cu_{1\cdot89}Se/Cu_{1\cdot78}Se$.		
$dE/dT\cdot10^5$ gef.	−1·28	−0·94	−0·58	−0·22
$dE/dT\cdot10^5$ ber.	−7·27	−7·06	−7·02	−6·97

Tabelle 13.

Thermokraft der Differential-Thermoketten: $Cu_{2-x_1}Te/Cu_{2-x_2}Te$.

Temperatur der Vorbehandlung: 300° C.

	−150° C	−100° C	0° C	100° C
		$Cu_{1\cdot95}Te/Cu_{1\cdot87}Te$.		
$dE/dT\cdot10^5$ gef.	—	—	−0·21	−0·24
$dE/dT\cdot10^5$ ber.	—	—	−8·51	−7·93
		$Cu_{1\cdot87}Te/Cu_{1\cdot80}Te$.		
$dE/dT\cdot10^5$ gef.	—	—	−0·08	−0·10
$dE/dT\cdot10^5$ ber.	—	—	−5·45	−5·15
		$Cu_{1\cdot80}Te/Cu_{1\cdot71}Te$.		
$dE/dT\cdot10^5$ gef.	−0·43	−0·38	−0·30	−0·38
$dE/dT\cdot10^5$ ber.	−4·75	−4·55	−4·16	−3·56

Tabelle 14.

Differential-Thermoketten: $Cu_{1\cdot95}Te$ (t_1° C)/$Cu_{1\cdot95}Te$ (t_2° C).

	0° C	50° C	100° C
	$Cu_{1\cdot95}Te$ (300° C)/$Cu_{1\cdot95}Te$ (370° C)		
$dE/dT\cdot10^5$ gef.	−1·19	−1·26	−1·29
$dE/dT\cdot10^5$ ber.	−4·16	−4·16	−3·96
	$Cu_{1\cdot95}Te$ (300° C)/$Cu_{1\cdot95}Te$ (410° C).		
$dE/dT\cdot10^5$ gef.	−1·37	−1·45	−1·39
$dE/dT\cdot10^5$ ber.	−7·82	−7·52	−6·93

[1]) Nach Messungen von H. Reinhold und H. Möhring (loc. cit. I).

Tabelle 15.
Differential-Thermoketten: $Cu_{1\cdot87}Te$ (t_1° C)/$Cu_{1\cdot87}Te$ (t_2° C).

	0° C	50° C	100° C
$Cu_{1\cdot87}Te$ (300° C)/$Cu_{1\cdot87}Te$ (370° C).			
$dE/dT \cdot 10^5$ gef.	−1·08	−1·21	−1·31
$dE/dT \cdot 10^5$ ber.	−0·79	−0·89	−0·99
$Cu_{1\cdot87}Te$ (300° C)/$Cu_{1\cdot87}Te$ (410° C).			
$dE/dT \cdot 10^5$ gef.	−1·26	−1·38	−1·44
$dE/dT \cdot 10^5$ ber.	−2·87	−2·77	−2·67

ordnungsmäßig richtige Werte ergeben sich für die Differentialthermoketten der Kupfer—Selen-Legierungen verschiedener Konzentration und gleicher Vorbehandlung (Tabelle 12), ferner für die $Cu_{2-x}Te$-Thermoketten gleicher Konzentration und verschiedener Vorbehandlung (Tabelle 14 und 15). Mehr als eine Zehnerpotenz zu groß sind dagegen die Thermokräfte, die sich für die $Cu_{2-x}Te$-Ketten verschiedener Konzentration und gleicher Vorbehandlung berechnen (Tabelle 13). Bei der Beurteilung des Ergebnisses ist folgendes zu beachten. Bei der Berechnung wurde vorausgesetzt, daß die zu den Messungen benutzten Legierungen sich in einem bestimmten, durch die Art der Vorbehandlung definierten Zustand befanden bzw. daß die zu den Rechnungen benutzten Leitfähigkeitswerte den ihnen zugeordneten Thermokräften physikalisch entsprechen. Diese Voraussetzung ist bei den verschiedenen Kombinationen zweifellos nicht mit gleicher Vollständigkeit erfüllt. Am ehesten trifft sie zu für die Kupfer—Selen-Legierungen (vgl. Tabelle 12). Hier konnte gezeigt werden (vgl. loc. cit. I), daß jeder Legierung, falls sie auf eine Temperatur höher als 300° C erhitzt wird, eine im übrigen von der Erhitzungstemperatur unabhängige Temperatur-Leitfähigkeitskurve entspricht. Die Zuordnung von Thermokräften und Leitfähigkeiten ist daher für diese Legierungen vollkommen ohne Bedenken. Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den Kupfer—Tellur-Legierungen, deren Leitfähigkeit und Thermokraft sehr stark von der Temperatur der Vorbehandlung abhängig ist. Da es notwendig ist, jeweils vier verschiedene Meßreihen miteinander zu kombinieren, die sämtlich gegen Zustandsänderungen sehr empfindlich sind, so ist es hier viel schwieriger, wirklich einander entsprechende Wertepaare miteinander zu verknüpfen. Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Schwierigkeit braucht aus der Diskrepanz um etwa eine Zehnerpotenz zwischen

gefundenen und berechneten Thermokräften der Ketten mit verschiedener Konzentration und gleicher Vorbehandlung (Tabelle 13) nicht unbedingt auf eine vollkommene Ungültigkeit der benutzten Beziehung geschlossen zu werden, dies um so weniger, als die analoge Berechnung für Thermoketten gleicher Konzentration und verschiedener Vorbehandlung größenordnungsmäßig richtige Werte ergeben (Tabelle 14 und 15).[1]).

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die für Halbleiter mit Elektronen-Defektleitung bestätigte Beziehung in grober Annährung auch für halbmetallische Legierungen des Kupfers mit Selen und Tellur brauchbar ist. Die Abweichungen liegen meist in dem Sinne, daß die gefundenen Werte der Thermokraft kleiner sind als die berechneten. Hierin darf man vielleicht einen weiteren Hinweis dafür erblicken, daß in diesen Legierungen neben der Elektronen-Defektleitung gleichzeitig eine Elektronenüberschußleitung vorhanden ist.

II. a) Die Höchstwerte der Konstanten der Ausbreitungsdiffusion der Kupfer—Tellur-Legierungen sind nicht höher als die Konstanten der Selbstdiffusion der bestleitenden festen Elektrolyte, z. B. α-AgJ. Sie sind ferner um etwa den Faktor 10 kleiner, als die entsprechenden Konstanten der Kupfer—Selen-Legierungen, bei denen experimentell festgestellt worden ist, daß der Konzentrationsausgleich gegenüber der reinen Selbstdiffusion eine Beschleunigung erfährt[2]). Die aus der Theorie von C. WAGNER[3]) folgende Beziehung:

$$D_a^{Cu^+} = D_0^{Cu^+} \cdot \frac{\tilde{c}_0}{\tilde{c}} \,. \qquad (6)$$

($D_a^{Cu^+}$ = Konstante der Ausbreitungsdiffusion, $D_0^{Cu^+}$ = Konstante der Selbstdiffusion der Cu^+-Ionen, $\tilde{c}_0$ = Gesamtkonzentration, $\tilde{c}$ = Fehlkonzentration der Kationen in Äquivalenten $\cdot$ cm^{-2}) erwies sich für die Kupfer—Selen-Legierungen mit guter Annäherung als gültig.

In Tabelle 16 sind die Daten angegeben, die zur Prüfung der Beziehung für die Kupfer—Tellur-Legierungen erforderlich sind.

---

[1]) Eine ganz vorzügliche Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Thermokräften fanden wir bei entsprechenden, mit K. SCHMIDT durchgeführten Untersuchungen mit Silber—Schwefel-Legierungen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird. [2]) loc. cit. I und II. [3]) C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 195.

Tabelle 16.

1	2	3	4	5	6	7	8
	$\varkappa_0$ $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	$n^{Cu^+}\cdot 10^4$	$D_\alpha^{Cu^+}$ $cm^2\cdot Tag^{-1}$	$\varkappa^{Cu^+}$ gef. [1] $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	$\varkappa^{Cu^+}$ ber. [2] $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	$\frac{\varkappa^{Cu^+}\text{ ber.}}{\varkappa^{Cu^+}\text{ gef.}}$	$\frac{\bar{c}_0}{\bar{c}}$
α-$Cu_{2-x}Te$: 410° C							
$Cu_{1\cdot85}Te$	1175	5·2	1·7	0·61	1·5	2·5	12
$Cu_{1\cdot75}Te$	2240	6·8	6·3	1·38	5·8	4·2	8
β-$Cu_{2-x}Te$: 335° C							
$Cu_{1\cdot85}Te$	1023	1·6	0·18	0·16	0·18	1·1	12
$Cu_{1\cdot77}Te$	2042	1·3	0·74	0·27	0·72	2·7	8

Hierbei sind statt der Diffusionskoeffizienten die ihnen nach Gleichung (4) entsprechenden Teilleitfähigkeiten eingeführt, wobei sich ergibt:

$$\frac{D_\alpha^{Cu^+}}{D_0^{Cu^+}} = \frac{\varkappa^{Cu^+}\text{ ber.}}{\varkappa^{Cu^+}\text{ gef.}} \approx \frac{\bar{c}_0}{\bar{c}}\,. \tag{6a}$$

Der Vergleich der beiden letzten Spalten in Tabelle 16 zeigt zwar qualitativ, daß die Konstante der Ausbreitungsdiffusion größer ist als die der Selbstdiffusion, jedoch nicht um so viel als sich nach der (vereinfachten) Beziehung der WAGNERschen Theorie ergibt.

b) Die Diffusionsgeschwindigkeit bzw. die Teilleitfähigkeit der Cu^+-Ionen nimmt mit dem Überschuß an Tellur im Bereich der Legierungen von der Zusammensetzung Cu_2Te bis $Cu_{1\cdot8}Te$ zu. Hieraus ist auf Defektleitung auch der Cu^+-Ionen zu schließen. Ferner wird damit in Verbindung mit den Feststellungen, die bezüglich der Elektronenleitung gemacht wurden (überwiegende Elektronen-Defektleitung), die Auffassung bestätigt, daß der Überschuß der elektronegativen Komponente in diesen Phasen durch Bildung von Leerstellen im Teilgitter der Kationen und von Elektronen-Defektstellen zu deuten ist. In Übereinstimmung mit dieser Deutung sind die Vorgänge bei der Bildung von Legierungen nicht stöchiometrischer Zusammensetzung in fester Phase (vgl. Tabelle 1).

[1] $\varkappa^{Cu^+}$ gef. $= n^{Cu^+}\cdot\varkappa_0$. [2] $\varkappa^{Cu^+}$ ber. $= D_\alpha^{Cu^+}\cdot\frac{N}{R\cdot T\cdot C}$.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Untersuchung der Umwandlungen der kondensierten Halogenwasserstoffe mit dem Polarisationsmikroskop.

Von

A. Kruis und **R. Kaischew.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 38.)

Die Untersuchung der Umwandlungen von kondensiertem *HCl*, *HBr* und *HJ* ergibt, daß die Umwandlung bei *HCl* und die oberen Umwandlungen bei *HBr* und *HJ*, letztere im Gegensatz zum bisherigen röntgenographischen Befund, Gitterumwandlungen sind. Bei den unteren Umwandlungen von *HBr* und *HJ* findet Umkristallisation statt. Die Halogenwasserstoffe zeigen in bezug auf ihre Umwandlungen ein weitgehend einheitliches Verhalten.

1. Die Untersuchung der Umwandlungen von kondensierten Gasen mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes hat sich bisher als sehr nützlich erwiesen[1]). Auf diese Weise kann man nämlich leicht entscheiden, ob es sich bei den einzelnen Umwandlungen um Gitteränderungen oder um sogenannte Rotationsumwandlungen handelt. Außerdem kann man erkennen, ob ein Gitter mit kubischer oder niederer Symmetrie vorliegt. Eine Veranlassung, solche einfache Untersuchungen an den kondensierten Halogenwasserstoffen auszuführen, ist noch insbesondere die Tatsache, daß die röntgenographischen Strukturbestimmungen keine eindeutigen Resultate geliefert haben und somit auch das zu erwartende einheitliche Verhalten der Umwandlungen der homologen Halogenwasserstoffe nicht aufzeigen.

2. Die Umwandlungen der kondensierten Halogenwasserstoffe sind wiederholt durch thermische und dielektrische Messungen festgestellt worden[2]). Die DK von Jodwasserstoff wurde bei Temperaturen unterhalb der Umwandlung bei 70° abs. noch nicht untersucht. Jedenfalls müßte die DK, analog dem Verhalten des Bromwasserstoffes, bei der Umwandlung stark absinken, und zwar auf einen Wert von schätzungsweise $2{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5$. Röntgenographische

[1]) A. Kruis und K. Clusius, Physik. Z. **38** (1937) 510. Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 156. Vgl. auch K. Clusius, A. Kruis und W. Schanzer, Z. anorg. allg. Ch. **236** (1938) 24. [2]) A. Eucken und C. Karwat, Z. physik. Chem. **112** (1927) 467. W. F. Giauque und R. Wiebe, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 101; **50** (1928) 2193; **51** (1929) 1441. K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 41. C. P. Smyth und C. S. Hitchcock, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 1830.

Strukturbestimmungen liegen für alle Halogenwasserstoffe vor. Kondensierter Chlorwasserstoff, der nur einen Umwandlungspunkt bei 98·9° abs. zeigt (vgl. Fig. 1), ist von SIMON und V. SIMSON[1]) untersucht worden. Für die oberhalb 99° abs. stabile Modifikation leiten die Autoren auf Grund von Aufnahmen bei 105° abs. ein kubischflächenzentriertes Gitter ab. Für die Tieftemperaturphase finden sie bei 90° abs. ein komplizierteres Gitter, welches sicher nicht regulär ist. Diese Ergebnisse wurden von NATTA[2]) bestätigt. Er vermutet, daß die Tieftemperaturphase orthorhombisch sei.

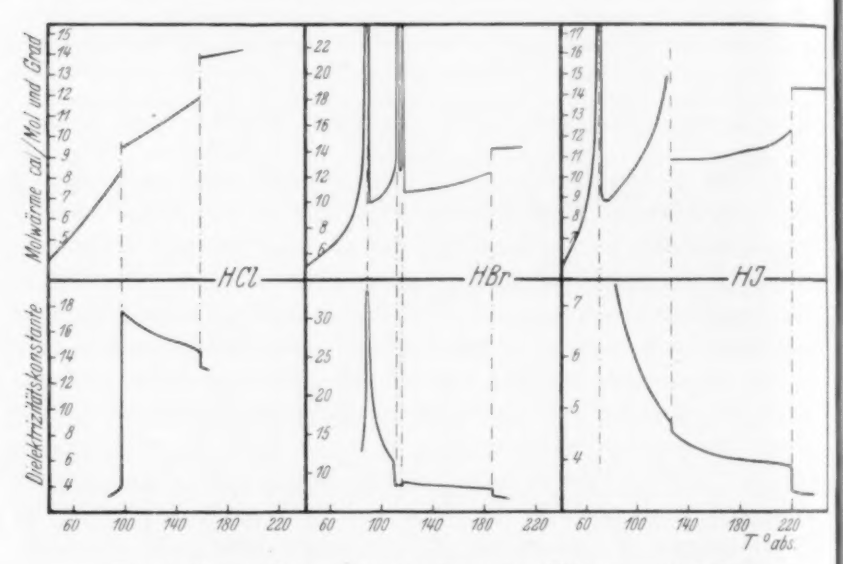


Fig. 1. Umwandlungen der kondensierten Halogenwasserstoffe.
Oben: Verlauf der Molwärme nach GIAUQUE und WIEBE. Unten: Temperaturabhängigkeit der DK nach SMYTH und HITCHCOCK.

Für den kondensierten Bromwasserstoff, der drei Umwandlungen zwischen 88° und 89·5° abs. bzw. 111° bis 115° und 115° bis 119° abs. besitzt (vgl. Fig. 1), wurden Strukturbestimmungen von NATTA und von RUHEMANN und SIMON[3]) ausgeführt. NATTA findet bei 103° abs. ein flächenzentriertes kubisches Gitter und bei 88° abs. vermutet er ein pseudotetragonales Gitter. Diese Resultate von NATTA

[1]) F. SIMON und CL. V. SIMSON, Z. Physik **21** (1924) 168. [2]) G. NATTA, Nature **127** (1931) 235. [3]) B. RUHEMANN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 389.

wurden von RUHEMANN und SIMON angezweifelt. Letztere Autoren machten Aufnahmen bei 82·5°, 92° und 120° abs. Danach sollten alle Modifikationen dasselbe Gitter, und zwar ein rhombisch-flächenzentriertes besitzen. Die Symmetrieverhältnisse im *HBr*-Kristall werden demnach durch die Umwandlungen nicht tiefgehend berührt. Die darauf von NATTA erfolgte Nachprüfung seiner früheren Resultate hat die Existenz einer kubisch-flächenzentrierten Modifikation bestätigt, die aber nur einen Existenzbereich von 115° bis 120° abs. besitzen soll[1]).

Für Jodwasserstoff, der zwei Umwandlungen bei 70° und 126° abs. besitzt (vgl. Fig. 1), liegen Untersuchungen bei 20·82° und 125° abs. von RUHEMANN und SIMON bzw. bei 70°, 90°, 112° und 188° abs. von NATTA vor. Danach gehen alle drei Modifikationen ohne Gitteränderung ineinander über. Die Gitterkonstante des als tetragonal-flächenzentriert festgestellten Gitters zeigt nur einen stärkeren Temperaturgang.

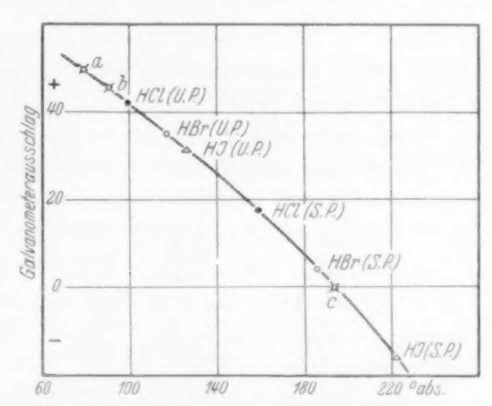


Fig. 2. Zuordnung der Umwandlungs- und Schmelzpunkte zu den optisch beobachteten Erscheinungen.

a Eichpunkt mit siedendem Stickstoff.
b Eichpunkt mit siedendem Sauerstoff.
c Eichpunkt mit Kohlensäure—Methylalkohol-Gemisch.
U.P. Umwandlungspunkt. *S.P.* Schmelzpunkt.

3. Die von uns benutzte Methode hat sich schon bei der Untersuchung der Umwandlungen der kondensierten Selen- und Schwefelwasserstoffe bewährt[2]). Wir haben zwei Quarzküvetten mit etwa 1 und 0·1 mm Dicke benutzt. In der dickeren Küvette wurden mittels eines Thermoelementes die Umwandlungstemperaturen festgestellt. Die warme Lötstelle befand sich in einem CO_2-Methylalkoholbad. Die Zuordnung der einzelnen Umwandlungspunkte ließ sich sehr leicht mit Hilfe der Siedetemperaturen von O_2, N_2 und CO_2 durchführen (siehe Fig. 2).

[1]) G. NATTA, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 425. [2]) A. KRUIS und K. CLUSIUS, loc. cit.

Der von uns benutzte Chlorwasserstoff wurde in der üblichen Weise aus KCl und H_2SO_4, der Bromwasserstoff aus KBr und konz. Phosphorsäure in einer Hochvakuumapparatur erhalten. Die Darstellung des Jodwasserstoffes erfolgte durch Synthese aus den Elementen an einem Pt-Kontakt. Alle Gase wurden durch mehrmalige Fraktionierung im Hochvakuum gereinigt. Auf diese Weise ließ sich die anfänglich vorhandene schwache Rotfärbung des festen HCl zum Verschwinden bringen. Vor der Fraktionierung des HJ wurden die verbliebenen kleinen Jodmengen durch Aufkochen über Hg entfernt. Das zur Beobachtung gelangte Produkt war vollkommen farblos.

Im Einklang mit den röntgenographischen Untersuchungen beobachteten wir beim Chlorwasserstoff eine Gitterumwandlung bei 99° abs. Die oberhalb dieser Temperatur stabile Phase ist isotrop, während die Tieftemperaturphase doppelbrechend ist. Der Übergang der beiden Phasen ineinander ist durch eine scharf ausgeprägte Phasenlinie gekennzeichnet.

Den optischen Eigenschaften nach verhält sich Bromwasserstoff wie Chlorwasserstoff. Man beobachtet nur eine Gitterumwandlung bei etwa 117° abs., indem wiederum die Tieftemperaturphase doppelbrechend und die Hochtemperaturphase isotrop ist, und zwar bis zum Schmelzpunkt. Die beiden tieferen Umwandlungen bei 89° und 113° abs., die sich bei den thermischen und dielektrischen Untersuchungen ganz ausgeprägt zeigen, machen sich optisch dagegen nicht bemerkbar.

Ganz analog wie Chlor- und Bromwasserstoff verhält sich auch Jodwasserstoff. Wiederum ist nur die obere Umwandlung bei 126° abs. zu beobachten, bei der im Gegensatz zum röntgenographischen Befund eine ausgesprochene Gitterumwandlung stattfindet. Die Umkristallisation ist schon mit bloßem Auge besonders leicht in der dickeren Küvette zu erkennen. Das glasklare Kristallscheibchen wird beim Abkühlen im Augenblick der Umwandlung milchig trüb, bei der Rückwandlung wird es wieder klar. Untersucht man dünne Kristallschichten mit dem Polarisationsmikroskop, so geht beim Umkristallisieren in die anisotrope Tieftemperaturphase eine Phasenlinie durch das Gesichtsfeld. Gleichzeitig treten intensive Interferenzfarben auf. Die Hochtemperaturphase erscheint, namentlich in dickeren Schichten, gleich nach der Umwandlung zwischen gekreuzten Nikols etwas hell, wird aber mit fortschreitender Annäherung an den Schmelzpunkt ausgesprochen isotrop. Die Umwandlung bei 70° abs. macht

sich weder durch Änderung der Interferenzfarben noch durch das Auftreten einer Phasenlinie bemerkbar.

4. Die Ergebnisse unserer optischen Untersuchungen sind in Fig. 3 zusammengestellt. Daraus läßt sich sofort ein weitgehend einheitliches Verhalten der kondensierten Halogenwasserstoffe entnehmen, das auf Grund der röntgenographischen Strukturbestimmungen gar nicht zu erwarten war. Die Umwandlungstemperaturen, bei denen eine Gitterumwandlung stattfindet, steigen in der Reihe *HCl*, *HBr*, *HJ* an. Dagegen verschieben sich die tiefer gelegenen, optisch nicht bemerkbaren Umwandlungen in derselben Reihenfolge nach tieferen Temperaturen zu. Dem thermischen und dielektrischen

Fig. 3. Optisches Verhalten der verschiedenen Phasen der kondensierten Halogenwasserstoffe.

| Phasenlinien. ⋮ Optisch nicht bemerkbare Umwandlung.

Verhalten nach werden diese letzteren Umwandlungen bei *HBr* und *HJ* auf das Einsetzen der gehemmten Molekülrotation im Gitter zurückgeführt. Demnach scheint beim *HCl* das Einsetzen der Rotation mit der Gitterumwandlung zusammenzufallen.

Bisher nahm man bei Stoffen mit mehreren Umwandlungen an, daß das Einsetzen der Rotation um die verschiedenen Trägheitsachsen schrittweise erfolgen kann. Daß diese Annahme jedoch nicht allgemein zulässig ist, zeigte das Verhalten des Deuteromethans. CD_4 besitzt im Gegensatz zu CH_4, das nur eine Umwandlung aufweist, zwei Umwandlungen, obwohl es wie CH_4 als symmetrischer Kugelkreisel aufzufassen ist[1]). Ferner scheint bei H_2S bzw. D_2S die Rotation schon bei der untersten Umwandlung bei 103·5° bzw. 107·8° abs. um alle Achsen einzusetzen. Bei diesen Temperaturen werden

[1]) A. Kruis, L. Popp und K. Clusius, Z. Elektrochem. **43** (1937) 664. K. Clusius, L. Popp und A. Frank, Physica **4** (1937) 1105. Die für die Aufklärung der Natur der Umwandlungen des Deuteromethans wichtige polarisationsmikroskopische Untersuchung ist in Vorbereitung.

nämlich die anisotropen Tieftemperaturphasen regulär[1]). Diese resultierenden hochsymmetrischen Gitter weisen auf eine Kugelsymmetrie der molekularen Kräfte hin, was nur durch Anregung aller Rotationsfreiheitsgrade zu verstehen wäre[2]).

Bei *HBr* und *HJ* scheint jedoch der Fall eines schrittweisen Einsetzens der Rotation um die verschiedenen Trägheitsachsen realisiert zu sein. Sind die unteren Umwandlungen dieser Stoffe wirklich Rotationsumwandlungen, so müßte es sich bei diesen um das Einsetzen der Rotation um nur eine Achse handeln. Eine Erhöhung der Gittersymmetrie findet bei diesen Umwandlungen nicht statt. Die Rotation um die zweite Achse setzt dann möglicherweise erst zusammen mit der Gitterumwandlung ein, bei der ja der Kristall regulär wird. Die Deutung der Umwandlung des Bromwasserstoffes bei 113° abs., welche durchaus reell zu sein scheint und dicht unterhalb der Gitterumwandlung erfolgt, bietet allerdings noch erhebliche Schwierigkeiten.

Die vorliegenden Untersuchungen an den Halogenwasserstoffen zeigen, daß gemeinsame Züge in dem Verhalten der Umwandlungen homologer Stoffe deutlich hervortreten, daß sich aber bei feinerer Betrachtung jeder Stoff individuell benimmt.

---

1) A. Kruis und K. Clusius, loc. cit. 2) Bei Molekülgittern, in denen man keine Rotation anzunehmen hat, könnte die Existenz regulärer Gitter auch auf eine „Ausgleichsstellung" der einzelnen Moleküle zurückgeführt werden, wie es z. B. beim *CO* der Fall ist. Nach L. Vegard (Z. Physik **61** (1930) 185; **88** (1934) 235) ist der *CO*-Kristall unterhalb des einzigen Umwandlungspunktes bei 61·5° abs. kubisch-flächenzentriert, oberhalb desselben hexagonal mit nahezu dichtester Kugelpackung. Die von uns durchgeführte Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop steht im Einklang mit diesem Befund.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Anregung von Phosphoren durch Stoß 2. Art.

Von

K. Sommermeyer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 38.)

Ein Zinksilicatphosphor wird durch Oberflächen-Rekombination von Wasserstoff- und Stickstoffatomen zu Molekülen zur Luminiscenz angeregt und die Quantenausbeute des Prozesses ermittelt. Für Wasserstoff ergibt sie sich zu etwa $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ Lichtquanten pro Rekombination; für Stickstoff ist sie nicht größer als für Wasserstoff. Die Vorgänge bei der Übertragung der Rekombinationsenergie auf die Leuchtzentren im Phosphor werden besprochen.

Die Anregung von Phosphoren durch Stoß 2. Art wurde in aktivem Wasserstoff von Bonhoeffer[1]) entdeckt und ist auch bereits in aktivem Stickstoff beobachtet worden[2]). Sie ist daran erkenntlich, daß ein in das aktive Gas hereingebrachter Phosphor sein charakteristisches Luminescenzspektrum aussendet, während in Quarz eingeschmolzener Phosphor dort kein Leuchten zeigt.

Ein besonderes Interesse hat die Anregung von Phosphoren durch Stoß 2. Art in letzter Zeit in der Lichttechnik gewonnen. Zur Verbesserung der Lichtemission wird der Phosphor auf die Innenwand der Leuchtröhren aufgestäubt und damit eine Umwandlung des UV-Lichtes in sichtbares Licht erreicht. Die erregende Gasentladung erzeugt aber nicht nur Licht, sondern auch Ionen, Elektronen und metastabile Atome. Die Wiedervereinigung der Ladungsträger an der mit Phosphor bestäubten Rohrwand und ebenso die unmittelbare Abgabe der Anregungsenergie an die Rohrwand muß offenbar in ganz ähnlicher Weise wie bei den Versuchen mit dissoziierten Molekülgasen zu einer Anregung des Phosphors führen.

Aus lichttechnischen Gründen erschien eine Ermittlung des Anteils dieser Stöße 2. Art an der Lichterzeugung in den Leuchtröhren notwendig bzw. es war wissenwert, unter welchen Umständen diese Prozesse vernachlässigt werden können. Da es äußerst schwierig ist, eine quantitative Untersuchung in der Leuchtröhre selbst durchzuführen, ferner Ladungsträger oder metastabile Atome nicht in ge-

[1]) K. F. Bonhoeffer, Erg. d. exakt. Naturwiss. **6** (1927) 221. [2]) Vgl. P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek, Handb. d. exp. Phys. Bd. XXIII, 2. S. 1001.

nügender Menge bis in einige Entfernung vom Entladungsrohr gepumpt werden können, dürfte eine direkte Bestimmung der Anregung durch Ionenrekombination oder metastabile Atome kaum möglich sein. Wir haben uns daher darauf beschränkt, die Anregung durch rekombinierende Atome zu ermitteln. Da natürlich ein Zusammenhang zwischen den Vorgängen bei den verschiedenen Stößen 2. Art besteht, hoffen wir, damit auch einen Beitrag zur Diskussion der lichttechnisch interessierenden Anregung durch rekombinierende Ionen oder metastabile Atome geleistet zu haben.

Zur Untersuchung gelangte ausschließlich ein Zinksilikat-Phosphor mit einer Beimischung von ungefähr 1% Mangan, wie er auch

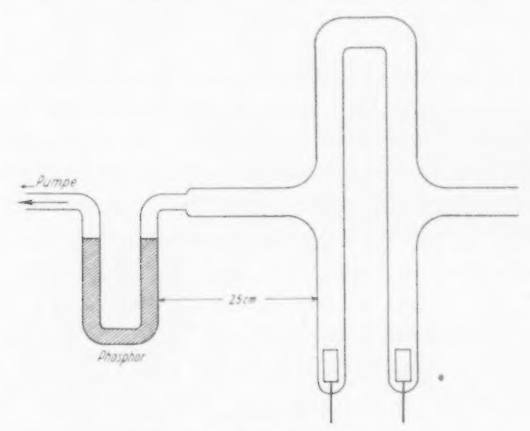


Fig. 1. Versuchsanordnung.

in den modernen Leuchtröhren verwandt wird. Die Anregung dieses Phosphors geschah mit atomaren Wasserstoff und atomaren Stickstoff. Die atomaren Gase wurden in üblicher Weise durch eine Entladung erzeugt und zu dem Phosphor, der sich in genügender Entfernung von der Entladung befand, durch Pumpen befördert. Die Versuchsanordnung zeigt die Fig. 1.

Versuche mit Wasserstoff[1]).

In einigen Versuchen, die eine Anregung des Phosphors durch UV-Licht anschließen sollten, war etwa an der Stelle des U-Rohres

[1]) Benutzt wurde Wasserstoff, der praktisch keinen Sauerstoff enthielt. Sauerstoffbeimischungen von einigen Prozent scheinen aus noch unbekannten Gründen die Quantenausbeute (etwa um den doppelten Betrag) zu erhöhen.

ein zur Hälfte innen und zur Hälfte außen mit dem Phosphor bestäubtes Quarzrohr[1]) in die Vakuumleitung eingeschoben und die Anordnung dabei so getroffen, daß der Wasserstoff nur den innen aufgestäubten Phosphor bespülen konnte. Es ergab sich eine Bestätigung der eingangs erwähnten Resultate von Bonhoeffer. Der Phosphor leuchtete nur, soweit er mit dem atomaren Gas in unmittelbare Berührung kam, und der durch das Quarzrohr vom atomaren Wasserstoff getrennte Phosphor blieb dunkel. Damit ist also gezeigt, daß in unserer Versuchsanordnung eine Anregung des Phosphors durch UV-Licht keine Rolle spielt und das Leuchten ausschließlich von den rekombinierenden Atomen herrührt[2]).

Die Ermittlung der Quantenausbeute geschah mit Hilfe eines U-Rohres, das innen mit dem Phosphor bestäubt war (vgl. Fig. 1). Sie erforderte eine Bestimmung der Anzahl der Rekombinatonen, welche am Phosphor erfolgen und eine Messung des vom Phosphor ausgehenden Lichtstromes.

Die Ermittlung der Anzahl der rekombinierenden Atome erfolgte calorimetrisch, indem einfach das U-Rohr in ein Calorimetergefäß hineingebracht wurde. Die Temperatur im Calorimeter steigt linear an, wie Fig. 2 zeigt, man kann daher ohne weiteres die am Phosphor frei werdende Energie ermitteln. Daß diese identisch ist mit der Rekombinationswärme, kann man aus folgender Beobachtung schließen: Während die Zuleitung von der Entladung zum Phosphor praktisch auf Zimmertemperatur bleibt, zeigt der Phosphor, wie man unmittelbar an der erhöhten Temperatur der Rohrwand feststellen kann, eine deutliche Erwärmung. Sie ist am größten in dem der Entladung am nächsten liegenden Abschnitt der Phosphorschicht und nimmt in Richtung des Wasserstoffstromes rasch ab; sie verläuft etwa ebenso wie die Lichtemission des Phosphors (vgl. hierzu weiter

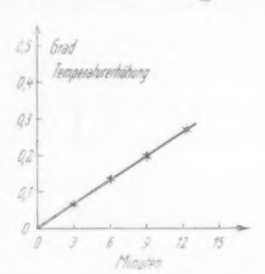


Fig. 2. Temperaturanstieg im Calorimeter.

[1]) Die Bestäubung der Rohre wurde von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung ausgeführt, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danken möchte. [2]) Erwähnenswert ist vielleicht ferner noch, daß Verunreinigungen der Oberfläche des Phosphors, die sich bei Anregung durch UV-Licht nicht bemerkbar machen, bei einer Anregung durch rekombinierende Atome eine deutliche Verfärbung der Phosphorescenzemission ergeben können.

unten Fig. 3). Offenbar katalysiert die poröse Phosphorschicht die Rekombination der Atome, so daß jedes Atom, das zum Phosphor gelangt, dort auch mit einer relativ großen Wahrscheinlichkeit rekombiniert. Aus diesem Grunde dürfte die Annahme gerechtfertigt sein, daß der Beitrag der Wärmeenergie des gesamten vorbeigepumpten Gases zur Erwärmung des Phosphors vernachlässigt werden kann. Zu dem gleichen Resultat gelangt man auch, wenn man den Betrag der abgegebenen Energie betrachtet und die Pumpgeschwindigkeit in Rechnung setzt. Soll die Wärmemenge von etwa 0·3 cal/sec wie sie am U-Rohr abgegeben wird, von der Wärmeenergie der Moleküle herrühren, so müßten die Moleküle eine Temperatur von einigen 1000° C besitzen, wenn sie zum Phosphor gelangen. Man weiß aber von der Energiebilanz der positiven Säule her, daß dort die Molekültemperatur kaum 100° C beträgt; außerdem muß sich das Gas auf seinem Weg bis zum Phosphor beträchtlich abkühlen. Auch diese Abschätzung zeigt, daß die Erwärmung allein von der Atomkombination herrühren muß. Aus den Zahlen für die Pumpgeschwindigkeit und die Calorimeterwärme ergibt sich in der Tat auch ein Dissoziationsgrad, wie er bei solchen Versuchsanordnungen bekannt ist, nämlich zu etwa 10%.

Die Lichtemission wurde mit einem Lichtelement der Elektrocellgesellschaft gemessen und dabei folgendermaßen verfahren: Auf der Vorderfläche des Lichtelementes war eine Blende aufgeklebt, welche nur den zentralen Teil des Elementes durch einen Ausschnitt von etwa 1 cm² Größe freiließ. Das Lichtelement wurde so an dem leuchtenden U-Rohr entlang bewegt, daß der unbedeckte Teil des Elementes immer unmittelbar an der Oberfläche des Glasrohres auflag. Man mißt dann mit einem Spiegelgalvanometer eine Stromstärke, welche von dem Ort des Lichtelementes abhängt, wie es Fig. 3 zeigt. Die Gesamtemission des Phosphor ergibt sich dann zunächst in relativen Einheiten durch Integration des Emissionsstromes über die Rohrlänge und durch Multiplikation mit dem Rohrumfang. Eine Ermittlung der absoluten Gesamtemission ist möglich, wenn folgende Daten bekannt sind: Die spektrale Intensitätsverteilung der Phosphor-

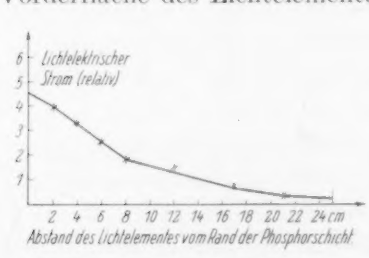


Fig. 3. Intensität des Leuchtens längs der Achse des U-Rohres.

emission, die spektrale Empfindlichkeit des Lichtelementes und schließlich seine absolute Lichtempfindlichkeit. Die spektrale Intensitätsverteilung wurde uns in freundlicher Weise von Herrn Dr. Schön mitgeteilt. Die Emissionsbande erstreckt sich etwa von 4600 Å bis 6000 Å. Die spektrale und absolute Eichung des Lichtelementes wurde von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt.

Als Parameter stand bei den Versuchen die Stromstärke und der Druck in dem Entladungsgefäß zur Verfügung. Wenn die hier diskutierte Deutung der Versuche richtig ist, so darf die Quantenausbeute von der Stromstärke und vom Druck nicht abhängen. Dies ist tatsächlich, wie die Tabelle 1 zeigt, innerhalb der Meßgenauigkeit der Fall. Die bei den Versuchen sich ergebende Quantenausbeute beträgt

Tabelle 1.

Strom mA	Druck mm *Hg*	Quantenausbeute in relativem Maß
15	0·3	6·5
240	0·3	5·9
60	1	5·9
15	7	6·7

etwa 0·5 bis 10^{-5} Lichtquanten pro Rekombination, ist also verschwindend klein.

Versuche mit aktivem Stickstoff.

Die Versuche mit aktivem Stickstoff wurden mit der gleichen Apparatur ausgeführt wie die Versuche mit aktivem Wasserstoff. Da sich der Luminescenz des Phosphors das Leuchten des aktiven Stickstoffes überlagert, so kann man hier unmittelbar nur einen oberen Grenzwert für die Quantenausbeute ermitteln. Wir haben uns deshalb auf die Durchführung vom orientierenden Versuchen beschränkt. Es ergab sich, daß der mit dem Lichtelement gemessene Lichtstrom ungefähr dem Lichtstrom beim aktiven Wasserstoff entspricht. Hieraus muß man also schließen, daß die Quantenausbeute bei der Anregung durch aktiven Stickstoff nicht größer ist als bei der Anregung durch aktiven Wasserstoff.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Die Anregung des Phosphorleuchtens kann offenbar nicht in einem Elementarakt erfolgen, sondern es sind hierbei zwei verschiedene Vorgänge zu unterscheiden. Zunächst muß die Rekombinationsenergie

auf das Kristallgitter übertragen werden, wobei eine Anregung des Leuchtvorganges nur dann erfolgen kann, wenn bei der Rekombination der Atome Elektronensprünge im Kristall angeregt werden. Wird hingegen die Rekombinationsenergie sukzessive in Form von Schwingungsenergie an den Kristall abgegeben, so ist selbstverständlich eine Anregung der Luminscenz unmöglich. Weiterhin hat die Anregung eines Elektronensprunges im Kristall noch nicht unmittelbar die Aussendung eines Lichtquants zur Folge. Die Anregungsenergie muß vorerst im Kristall eine gewisse Strecke wandern bis sie ein Zentrum der Lichtemission erreicht und nur, wenn die Elektronenenergie unversehrt zu einem solchen Leuchtzentrum gelangt und nicht vorher in eine andere Energieform übergeht, kann ein Lichtquant emittiert werden.

Es bestehen also für die Erklärung des experimentell gefundenen extrem kleinen Wertes der Quantenausbeute zwei verschiedene Möglichkeiten. Einmal ist es möglich, daß die Energie vorwiegend in Form von Schwingungsenergie an den Kristall abgegeben wird, und zum andern kann die geringe Quantenausbeute daher rühren, daß die Wanderung der Elektronenenergie zu den Leuchtzentren außerordentlich erschwert ist.

Eine praktisch direkte Umwandlung der Rekombinationsenergie in Schwingungsenergie kann einfach daher rühren, daß eine Annäherung der Atome auf Potentialkurven, welche zu angeregten Elektronentermen der sich bildenden Moleküle gehören, nahezu unterbunden ist und sie praktisch immer auf der Potentialkurve erfolgt, welche dem Grundzustand des sich bildenden Moleküls entspricht. Jedenfalls ist die Annäherung in einem höheren Elektronenzustand dann ausgeschlossen, wenn die Potentialkurve mit abnehmendem Atomabstand ansteigt. Aber auch wenn die Potentialkurve des höheren Elektronenterms flach verläuft oder sogar ein Minimum zeigt, ist zu bezweifeln, ob die Atome sich auf ihr annähern. Denn es sollte durchaus möglich sein, daß das sich bildende Molekül infolge des Kontaktes mit dem Kristallgitter von dem höheren Elektronenzustand zum Grundzustand befördert wird, sobald nur bei der Annäherung der Atome die Energiedifferenz die Größe der Energie eines Gitterschwingungsquantes erreicht hat. Nähern sich die Atome aber auf der Potentialkurve des Grundzustandes, so findet sicher ein vollständiger Übergang der Rekombinationsenergie in Gitterschwingungsenergie statt, weil ja die Möglichkeit einer Abgabe von Elektronen-

energie gar nicht mehr besteht. Diese Erklärung für den geringen Wert der Quantenausbeute ist auch ganz unabhängig vom Bindungszustand der rekombinierenden Atome möglich. Sie läßt sich offenbar nicht nur durchführen, wenn man eine einfache van der Waalssche Bindung der Atome an den Kristall annimmt, sondern sie ist ebenso unter der Annahme denkbar, daß die Atome vor ihrer Rekombination als Hydrid oder Nitrid gebunden sind.

Der direkte Übergang der verfügbaren Energie in Gitterschwingungsenergie geschieht natürlich mit großer Wahrscheinlichkeit nur dann, wenn Resonanz mit den Gitterschwingungen besteht, wie es z. B. bei den Schwingungen von sich bildenden Molekülen sicherlich wenigstens annähernd der Fall ist. Diese Resonanz mit den Gitterschwingungen ist aber nicht vorhanden, wenn es sich um Ionenrekombinationen handelt oder metastabile Atome an den Kristall herandiffundieren. Aus diesem Grunde sollte die Quantenausbeute bei den letzteren Prozessen größer sein als bei der Anregung durch rekombinierende Atome und im wesentlichen von der Wahrscheinlichkeit abhängen, mit der eine Anregung von Elektronenenergie des Kristalles zur Luminiscenz führt.

Über die Wanderung der Elektronenenergie im Kristallgitter liegt eine wichtige Bemerkung von Riehl[1]) vor. Aus Versuchen mit α-Strahlen an Sulfidphosphoren, die eine Quantenausbeute praktisch gleich 1 ergaben, hat nämlich Riehl gefolgert, daß jeder beliebige im Innern des Kristalles erfolgte Elektronensprung zu einer Lichtemission führen muß, Elektronenenergie also ohne wesentliche Verluste zu den Leuchtzentren im Phosphor gelangen kann. Da es jedoch bei unseren Versuchen nicht auf die Verhältnisse im Innern, sondern in der Oberflächenschicht des Phosphors ankommt, dürfen wir die Folgerung von Riehl nicht ohne weiteres übernehmen. Wenn nämlich die Breite der Elektronenterme an der Oberfläche sehr gering ist, muß dort nach der Blochschen Theorie die Wanderung der Energie stark beeinträchtigt sein, und wir müssen uns daher fragen, ob entsprechende Unterschiede zwischen Oberfläche und Innern in extremem Ausmaß bestehen können. Was zunächst die Metalle betrifft, so würde man, solche Verhältnisse vorausgesetzt, eine elektrisch isolierende Oberflächenschicht annehmen müssen und damit in Widerspruch zur Erfahrung kommen, weil sämtliche Oberflächeneffekte sich doch in der

[1]) N. Riehl, Ann. Physik **29** (1937) 636. F. Möglich und M. Schön, Naturwiss. **26** (1938) 199.

Elektronentheorie der Metalle befriedigend ohne diese Annahme darstellen lassen. Ähnliche Überlegungen machen auch bei den Phosphoren die Existenz einer solchen Oberflächenschicht, welche hier die Elektronenwanderung in den höheren Zuständen unterbinden würde, nicht sehr wahrscheinlich. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Dr. Schön existiert jedoch eine experimentelle Tatsache, die das Gegenteil zu beweisen scheint: Bei Beschießung der Phosphore mit langsamen Elektronen konnte bis jetzt noch nie Luminiscenz beobachtet werden. Da wahrscheinlich auch die langsamen Elektronen Elektronensprünge im Kristall anregen[1]), muß man also mit der Möglichkeit rechnen, daß bei den Phosphoren die Beweglichkeit der Energie in den äußeren Schichten gering ist und es daher nur sehr selten zu einer Anregung der Leuchtzentren kommt.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß zur Zeit nicht entschieden werden kann, welcher Vorgang die Quantenausbeute bei der Anregung durch rekombinierende Atome auf ihren kleinen Wert absinken läßt. Wahrscheinlich wird die Elektronenenergie direkt in Gitterschwingungsenergie verwandelt, doch es erscheint möglich, daß außerdem die Wanderung der Elektronenenergie in der Oberflächenschicht des Kristalles behindert ist. Ein bündiger Schluß auf die Größenordnung der Quantenausbeute bei der Anregung durch rekombinierende Ionen oder durch metastabile Atome erscheint somit gleichfalls noch nicht möglich; begründet ist lediglich die Vermutung, daß die Quantenausbeute hierbei größer ist als bei der Anregung durch Atomrekombination.

[1]) Anderseits ist vielleicht noch möglich, daß hierbei lediglich die Aufladung des Phosphors durch die Elektronen eine Anregung von Elektronensprüngen weitgehend verhindert.

Freiburg i. Br., Radiologisches Institut der Universität.

Die retrograden Umwandlungen[1]).

Von

A. Smits.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 10. 38.)

Es wird eine nähere thermodynamische Betrachtung über die retrograde Umwandlung gegeben. Die Bedingung für das Auftreten dieser Erscheinung ist zweigliedrig; die totale Umwandlungswärme bei innerem Gleichgewicht $(q_{S_2 S_1})_i$ muß das Vorzeichen wechseln, und zweitens muß der Verlauf der inneren Gleichgewichtslinie so sein, daß eine Schneidung mit den Entmischungslinien des Pseudosystems auftritt. Es wird der Zusammenhang der differentiellen Mischungswärme $q_{S_2 S_1}$ mit $(q_{S_2 S_1})_i$ angegeben und mittels der Koexistenzgleichung von VAN DER WAALS das Vorzeichen von $q_{S_2 S_1}$ abgeleitet. Diese Größe ist negativ, und ebenfalls $q_{S_1 S_2}$, woraus folgt, daß die Kurve, welche die Mischungswärme als Funktion der Zusammensetzung darstellt, eine negative ist, d. h. daß bei Mischung von X und Y Wärme absorbiert wird. Es wird dann gezeigt, daß ein Vorzeichenwechsel der Größe $(q_{S_2 S_1})_i$ nur auftreten kann, wenn die Reaktionswärme q_R der inneren Umsetzung $X \longrightarrow Y$, die bei höherer Temperatur negativ vorausgesetzt ist, bei tieferen Temperaturen durch Null geht und positiv wird. In der Entmischungsfigur sind dann zwei Gebiete zu unterscheiden; ein Gebiet wo $(q_{S_2 S_1})_i$ positiv, und ein Gebiet, wo diese Wärmegröße negativ ist. Weiter wird der Verlauf der inneren Gleichgewichtslinie an der X-Seite verglichen mit dem Verlauf der Entmischungslinie an derselben Seite und gezeigt, daß wenn obengenannte Reaktionswärme q_R auch bei tieferen Temperaturen negativ blieb, niemals eine Schneidung dieser Linien würde auftreten können, während diese Schneidung auftreten muß, wenn q_R bei tieferen Temperaturen durch Null geht und positiv wird. Der Wechsel des Vorzeichens von q_R übt einen doppelten Einfluß aus, erstens kommt das Entmischungsgebiet dadurch in die Lage sich auf den Empfang der Kurve des inneren Gleichgewichtes vorzubereiten und zweitens wird dadurch obengenannte Schneidung, die zu einer retrograden Umwandlung führt, eine Notwendigkeit.

1. Einleitung.

In der Abhandlung „Die Art der Tieftemperaturumwandlungen von ND_4Br“[2]) ist gezeigt worden, daß sich auf graphisch-thermodynamischem Wege die Möglichkeit des Auftretens der Erscheinung der retrograden Umwandlung leicht einsehen läßt.

Anschließend an die schon früher gegebenen Betrachtungen[3]) wollen wir jetzt etwas tiefer auf diese Erscheinung eingehen.

[1]) Auf die Möglichkeit dieser Umwandlungen wurde schon in „Chemisch Weekblad“ **7** (**1910**) **1** hingewiesen. [2]) Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 215. [3]) Siehe: Die Theorie der Komplexität. S. 294 bis 298. Verlag Chemie. 1938.

2. Die Spaltung der Wärmetönung der inneren Umsetzung in einer festen Phase.

Weil das unäre System einem pseudobinären System angehört, ist jede unäre feste Phase eine Mischkristallphase von mindestens zwei Pseudokomponenten in innerem Gleichgewicht. Der Wärmeeffekt der in einer solchen Mischkristallphase stattfindenden homogenen inneren Umsetzungen zwischen den Pseudokomponenten $X \rightleftarrows Y$, $(q_{S_1})_i$, läßt sich dann, wie früher schon gezeigt wurde, in drei Größen zerlegen[1]):

a) Die Wärmemenge die absorbiert wird, wenn wir einer unendlich großen Menge der Mischkristallphase 1 Grammolekül von der Pseudokomponente X entziehen $= -q_x$.

b) Die Wärmemenge, die sich bei der Umwandlung $X \rightarrow Y$ im freien Zustand entwickelt $= q_R$.

c) Die Wärmemenge, die beim Mischen eines Grammoleküls Y mit einer unendlich großen Menge der Mischkristallphase frei wird $= q_Y$.

Die Größen q_X und q_Y sind also differentielle Mischungswärmen, während q_R die Reaktionswärme darstellt. Man kann daher schreiben:

$$(q_{S_1})_i = -q_{X_{S_1}} + q_R + q_{Y_{S_1}}. \tag{1}$$

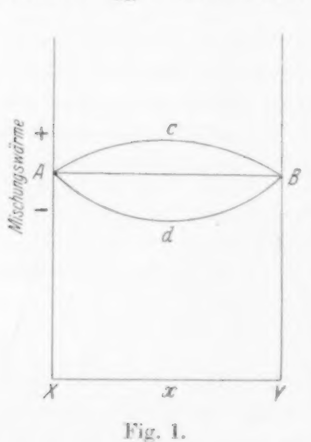


Fig. 1.

Man kommt also zu dieser Gleichung unter der Voraussetzung, daß die Reaktion $X \rightarrow Y$ exotherm ist und die Kurve der Mischungswärmen im Pseudosystem eine positive Kurve ist, wie die Linie AcB in Fig. 1 angibt. Es ist aber auch möglich, daß beim Mischen nicht Wärme entwickelt, sondern Wärme absorbiert wird; in diesem Fall ist die Kurve der Mischungswärmen eine negative Kurve, wie die Linie AdB. Bekanntlich gibt es auch ausnahmsweise Fälle, wobei beide Möglichkeiten ineinander übergehen. Ist die Kurve der Mischungswärmen eine negative, so bekommt man statt Gleichung (1) folgende Beziehung:

$$(q_{S_1})_i = q_{X_{S_1}} + q_R - q_{Y_{S_1}}. \tag{2}$$

[1]) Wir wenden hier die thermochemische q an, die positiv ist, wenn Wärme entwickelt wird.

Es kann natürlich auch sein, daß die Reaktion $X \rightarrow Y$ endotherm ist. In diesem Fall bekommt man statt Gleichung (1) die Beziehung:

$$(q_{S_1})_i = -q_{X_{S_1}} - q_R + q_{Y_{S_1}}. \tag{1a}$$

und statt Gleichung (2):

$$(q_{S_1})_i = q_{X_{S_1}} - q_R - q_{Y_{S_1}}. \tag{2a}$$

3. Das innere Gleichgewicht.

Es sind hier zwei Fälle zu unterscheiden, erstens, daß Y ein Polymeres von X ist und zweitens, daß X und Y Isomerieverschiedenheiten zeigen. Der erste Fall ist am einfachsten, weil q_R dann in der Regel positiv und viel größer als die algebraische Summe der Mischungswärmen sein wird. Bei diesem Überwiegen von q_R ist $(q_{S_1})_i$ positiv, und nach den Formeln:

$$\left(\frac{d \ln K_x}{dT}\right)_p = -\frac{q_p}{RT^2} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{dx}{dT}\right)_p = -\frac{q_p}{RT^2} \cdot \frac{x(1-x)}{n-(n-1)x}, \tag{2}$$

die im Prinzip auch für kondensierte Phasen gelten, wird dann das innere Gleichgewicht in der festen Phase sich bei Temperaturerhöhung nach der X-Seite verschieben. Die innere Gleichgewichtslinie läuft dann also bei Temperaturerhöhung in der $(T, x)_p$-Figur nach links.

Der zweite Fall, in welchem die Pseudokomponenten Isomerieverschiedenheiten zeigen, ist am interessantesten. Dann ist

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_p = -\frac{q_p}{RT^2}\, x(1-x), \tag{3a}$$

und die Reaktionswärme der Umsetzung $X \rightarrow Y$, die in diesem Fall entweder positiv oder negativ sein kann, ist dann immer sehr klein, wodurch die Reaktionswärme nicht immer überwiegen wird.

4. Die Zerlegung der Wärmetönung einer heterogenen Umwandlung [1]).

Betrachten wir jetzt die Umgebung des Umwandlungsgleichgewichts. Nennt man die X-reiche Modifikation S_1 und die Y-reiche Modifikation S_2, und gibt man die Wärmemenge, die bei der Umwandlung von S_1 in S_2 bei unärem Verhalten, d. h. bei Einstellung des inneren Gleichgewichts frei wird, mit $(q_{S_1 S_2})_i$ an, so läßt sich auch die Wärmemenge dieser heterogenen Umwandlung auf eine ähnliche Weise zerlegen wie die Wärmemenge der homogenen Umsetzung, die soeben betrachtet wurde.

Man kann sich z. B. denken, daß die Umwandlung $S_1 \rightarrow S_2$ so verläuft, daß sich in 1 Grammolekül der Phase S_1 unendlich wenig X

[1]) Siehe die Theorie der Komplexität, loc. cit.

in Y umsetzt und die Zusammensetzung der Phase daher unendlich wenig nach S_2 verschiebt. Diesen Prozeß denken wir uns so oft wiederholt, bis die Zusammensetzung der Phase S_2 erreicht ist. Auf diese Weise finden wir $(q_{S_1 S_2})_i$ als Mittelwert der Umwandlungswärme in Phasen deren Zusammensetzung zwischen S_1 und S_2 liegt, so daß

$$(q_{S_1 S_2})_i = (q_{\overline{S_1 S_2}})_i$$

wird. Nun können wir uns natürlich die einzelnen Teile des zweiten Gliedes wieder zerlegt denken, wóbei $(q_{S_1 S_2})_i$ als Summe der Reaktionswärme und der Durchschnittswerte der differentiellen Mischungswärmen von X bzw. Y in Phasen deren Zusammensetzung zwischen S_1 und S_2 liegt, erscheint.

Wenn die Reaktion $X \rightarrow Y$ exotherm, und die differentielle Mischungswärme positiv ist, so erhalten wir die Beziehung:

$$(q_{S_1 S_2})_i = - q'_{X_{\overline{S_1 S_2}}} + q'_R + q'_{Y_{\overline{S_1 S_2}}}. \qquad (4)$$

Ist die Mischungswärme negativ, so gilt:

$$(q_{S_1 S_2})_i = q'_{X_{\overline{S_1 S_2}}} + q'_R - q'_{Y_{\overline{S_1 S_2}}}. \qquad (5)$$

Ist die obengenannte Reaktion endotherm, so bekommt q'_R das negative Vorzeichen[1]).

5. Die Pseudokomponente Y ist ein Polymeres von X.

Ist die Pseudokomponente Y ein Polymeres von X, dann ist die Reaktion $X \rightarrow Y$ exotherm, und es gilt in diesem Fall Gleichung (4) oder (5). Dabei ist zu bemerken, daß in diesem Fall höchstwahrscheinlich auf der rechten Seite der Gleichung die positive Reaktionswärme q'_R überwiegt, so daß $(q_{S_1 S_2})_i$ positiv ist. Die Umwandlung $S_1 \rightarrow S_2$ ist dann also mit einer Wärmeentwicklung verbunden, so daß S_1 die bei höherer Temperatur stabile Phase ist.

6. Die Pseudokomponenten sind Isomere.

Sind die Pseudokomponenten X und Y Isomere, so ist q'_R klein und dann kann es, wie später gezeigt wird, vorkommen, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung $S_1 \rightarrow S_2$, die z. B. bei höherer Temperatur mit einer Wärmeabsorption verbunden war [$(q_{S_1 S_2})_i$ = negativ], bei einer niedrigeren Temperatur eine Wärmeentwicklung gibt [$(q_{S_1 S_2})_i$ = positiv]. Wenn also die Linie

[1]) Wenn die beiden Phasen nicht dieselbe Kristallstruktur besitzen, so enthält $q'_{Y_{S_1 S_2}}$ natürlich auch noch die bei Änderung der Kristallstruktur auftretende Wärmetönung.

des inneren Gleichgewichtes die Entmischungslinie des Pseudosystems unterhalb der obengenannten Temperatur zum zweiten Male schneidet (siehe Fig. 2), so wird dort durch Entziehung von Wärme bei konstanter Temperatur wieder eine Umwandlung von einer X-reichen Mischkristallphase in eine Y-reiche Mischkristallphase stattfinden. Es ist hier natürlich nicht vollkommen richtig zu sagen, daß, während bei höherer Temperatur unter Entziehung von Wärme S_2 sich in S_1 umwandelt, bei niedrigerer Temperatur S_1 sich wieder in S_2 umwandelt, denn die Phase S_1, die sich bei niedrigerer Temperatur wieder in die Phase S_2 umwandelt, hat ihre Zusammensetzung etwas geändert, nämlich bis S_1'', und ebenso hat die neue Phase S_2'' eine etwas andere Zusammensetzung bekommen als S_2. Diese Änderungen können aber wie die Fig. 2 zeigt, sehr gering sein.

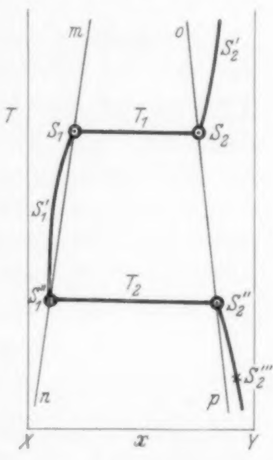


Fig. 2.

7. Nähere Betrachtungen der Größe $q_{S_2S_1}$ und ihres Zusammenhanges mit $(q_{S_2S_1})_i$.

Es wurde oben darauf hingewiesen, daß es zum Auftreten der Erscheinung der retrograden Umwandlung nötig ist, daß die Größe $(q_{S_2S_1})_i$ oder, was natürlich auf dasselbe hinauskommt, $(q_{S_1S_2})_i$ ihr Vorzeichen wechselt. Es sei diese Forderung an der Hand der allgemeinen Koexistenzgleichung von van der Waals etwas näher betrachtet. Für die Koexistenz von zwei Mischkristallphasen im pseudobinären System gilt:

$$v_{S_2S_1}dp = (x_{S_2} - x_{S_1})\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_{S_1}^2}\right)_{PT} dx_{S_1} + \eta_{S_2S_1}dT, \tag{6}$$

worin bekanntlich $v_{S_2S_1}$ und $\eta_{S_2S_1}$ differentielle Größen sind. Hieraus folgt:

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_P = -\frac{\eta_{S_2S_1}}{(x_{S_2} - x_{S_1})\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_{S_1}^2}\right)_{PT}} \tag{7}$$

oder

$$T\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_P = -\frac{q_{S_2S_1}}{(x_{S_2} - x_{S_1})\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_{S_1}^2}\right)_{PT}}, \tag{7 a}$$

worin $q_{S_2S_1}$ die Wärme ist, die frei wird, wenn 1 Grammolekül der Phase S_2 von einer unendlich großen Menge der koexistierenden Phase S_1 aufgenommen wird.

Auf analoge Weise bekommt man für die Phase S_2 die Gleichung:

$$T\left(\frac{dx_{S_2}}{dT}\right)_P = -\frac{q_{S_1 S_2}}{(x_{S_1} - x_{S_2})\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_{S_2}^2}\right)_{PT}}. \tag{8}$$

Beschäftigen wir uns vorläufig nur mit Gleichung (7a), so leuchtet ein, daß die differentielle Wärmegröße $q_{S_2 S_1}$, weil sie sich auf das Pseudosystem bezieht, nicht eine Reaktionswärme enthält und eben darin von der Größe $(q_{S_2 S_1})_i$ verschieden ist.

Man kann dann auch schreiben:

$$q_{S_2 S_1} + (x_{S_2} - x_{S_1}) q_{R_m} = (q_{S_2 S_1})_i, \tag{9}$$

worin q_{R_m} die Wärmetönung der Reaktion $Y \rightarrow X$ in der Mischkristallphase S_1 bedeutet.

Betrachtet man jetzt nochmals Gleichung (7a)

$$T\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_P = -\frac{q_{S_2 S_1}}{(x_{S_2} - x_{S_1})\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_{S_1}^2}\right)_{PT}}$$

und bedenkt man, daß im allgemeinen und sicherlich bei niedrigeren Temperaturen, die Größe $(dx_{S_1}/dT)_P$ der Linie *mn* in Fig. 2 positiv ist, während auch $(\partial^2\zeta/\partial x^2)_{PT}$ für alle stabilen Gleichgewichte ebenfalls positiv ist, so folgt hieraus, daß, weil auch $x_{S_2} - x_{S_1}$ positiv ist, die Wärmegröße $q_{S_2 S_1}$ negativ sein muß. Was die Linie *op* (Fig. 2) anbelangt, so bewegt sich diese bei Temperaturerniedrigung im allgemeinen und sicherlich bei tieferen Temperaturen nach der Y-Seite, so daß $(dx_{S_2}/dT)_P$ negativ ist. Bedenkt man dabei, daß $x_{S_1} - x_{S_2}$ negativ ist, so folgt aus Gleichung (8), daß auch $q_{S_1 S_2}$ negativ ist[1]).

Kehren wir jetzt wieder zu Gleichung (9) zurück, so wissen wir also, daß der erste Term negativ ist. Was den zweiten Term anbelangt, so ist zu bemerken, daß $x_{S_2} - x_{S_1}$ positiv ist, und daß q_{R_m}, wie weiter noch gezeigt werden wird, ebenfalls positiv ist.

Der linke Teil der Gleichung (9) stellt also eine Differenz dar. Gesetzt nun der Fall, daß die Reaktionswärme $(x_{S_2} - x_{S_1})\, q_{R_m}$ ungeachtet ihrer Kleinheit bei einer Temperatur T_1 vorherrscht, so ist $(q_{S_2 S_1})_i$ positiv.

Wenn also bei dieser Temperatur T_1 eine Umwandlung im unären System stattfindet, so wird die Umwandlung von S_2 in S_1 mit einer Wärmeentwicklung verbunden sein, woraus folgt, daß, wie in Fig. 2 zum Ausdruck kommt, S_1 unterhalb und S_2 oberhalb dieser Temperatur die stabile Modifikation ist. (Die Lage der inneren Gleich-

[1]) Bei Anwendung des Prinzips von LE CHATELIER kommt man zu demselben Resultat, wenn nämlich die Mischkristallinien so laufen, wie hier gezeichnet ist.

gewichtslinie wird dann in der Umgebung der Umwandlungstemperatur T_1 sein, wie in dieser Fig. 2 angegeben ist, wenn auch bei der inneren Umsetzung in den homogenen festen Phasen die Reaktionswärme vorherrscht.)

Welche Änderung wird nun bei tieferen Temperaturen auftreten können?

Wir haben gesehen, daß die differentiellen Mischungswärmen $q_{S_2 S_1}$ und $q_{S_1 S_2}$ negativ sind. Bedenkt man nun, daß die differentielle Mischungswärme bei einer bestimmten Zusammensetzung dadurch erhalten wird, daß man in dem Punkt der Mischungswärmekurve, der dieser Zusammensetzung entspricht, eine Tangente an die Kurve legt, wobei dann die Stücke, welche diese Tangente von der X- bzw. Y-Achse abschneiden, die differentiellen Mischungswärmen angeben, so leuchtet ein, daß, wenn die differentielle Mischungswärme negativ ist, die Kurve, welche die Mischungswärme als Funktion der Zusammensetzung darstellt, eine negative Kurve ist, d. h. konvex gegen die x-Achse läuft, wie in Fig. 3 angegeben ist. Auf Grund der starken Entmischung, insbesondere bei tieferen Temperaturen, ist ein großer Teil dieser Kurve zwischen den Zusammensetzungen x_{mn} und x_{op} nicht stabil.

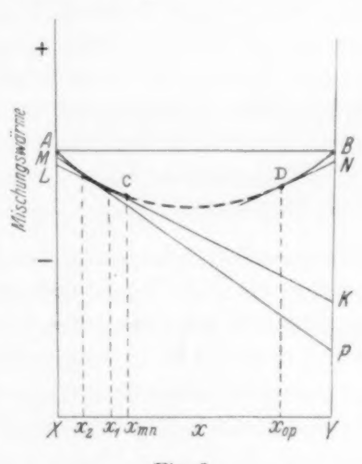


Fig. 3.

Die Mischungswärme, die auftritt, wenn 1 Grammolekül Y mit einer unendlich großen Menge einer Phase von der Zusammensetzung x_1 gemischt wird, oder die differentielle Mischungswärme von Y bei dieser Zusammensetzung ist $- BK$, indem die von X in derselben Mischung viel kleiner ist, nämlich $- AL$. Betrachten wir jetzt eine Zusammensetzung x_2, die stärker an der X-Seite liegt, so ist die differentielle Mischungswärme von Y, $- BP$, also stärker negativ als bei der Zusammensetzung x_1, und die von X, $- AM$, also weniger negativ als bei der Zusammensetzung x_1.

Nun gibt $q_{S_2 S_1}$ die Wärmeentwicklung an, die auftritt, wenn nicht 1 Grammolekül Y, sondern 1 Grammolekül einer Y-reichen Mischkristallphase D sich mit einer unendlich großen Menge der

koexistierenden X-reichen Mischkristallphase C mischt, und deshalb müssen in diesem Fall z. B. von der obengenannten differentiellen Mischungswärme $-BK$, die differentielle Mischungswärme der koexistierenden Y-reichen Mischkristallphase nämlich $-BN$ abgezogen werden. Das ist aber, wie ersichtlich, eine sehr kleine Korrektion, die um so geringer ist, je kleiner die X-Konzentration der Y-reichen Mischkristallphase ist.

Bei derselben Temperatur ist $q_{S_2 S_1}$ also stärker negativ, je reicher die Phase S_1 an der Pseudokomponente X wird.

(Auf ähnliche Weise läßt sich zeigen, daß $q_{S_1 S_2}$ um so stärker negativ ist, je reicher die D-Phase an der Pseudokomponente Y ist.)

Bei Temperaturerniedrigung bewegt sich die C- bzw. die D-Phase nach der X- bzw. Y-Seite, und wenn nun die Kurve für die Mischungswärme bei tieferen Temperaturen ihre Lage nur wenig ändert, so folgt hieraus, daß die Größen $q_{S_2 S_1}$ und $q_{S_1 S_2}$ beim Sinken der Temperatur immer stärker negativ werden.

Man könnte meinen, dies würde zur Folge haben können, daß der Wert von

$$q_{S_2 S_1} + (x_{S_2} - x_{S_1}) q_{R_m} = (q_{S_2 S_1})_i,$$

ungeachtet des Wachsens von $x_{S_2} - x_{S_1}$, bei tieferen Temperaturen von positiv durch Null geht und negativ wird. Wenn man aber die Größe q_{R_m} spaltet, wie wir das z. B. mit $(q_{S_1})_i$ machten, so bekommt man:

$$q_{R_m} = q_{Y_{S_1}} + q_R - q_{X_{S_1}}, \tag{10}$$

während q_R sich hier auf die Reaktion $Y \to X$ bezieht, und $q_{Y_{S_1}}$ die Wärmeentwicklung darstellt, die auftritt, wenn einer unendlich großen Menge der S_1-Phase 1 Grammolekül Y entzogen wird, und also größer ist als $q_{S_2 S_1}$, während $q_{X_{S_1}}$ die Wärmeabsorption darstellt, die bei der Mischung von 1 Grammolekül X mit derselben S_1-Phase stattfindet. Nun läßt sich von der differentiellen Entmischungswärme $q_{Y_{S_1}}$ vollkommen dasselbe sagen wie von $q_{S_2 S_1}$, nämlich, daß auch diese Größe $q_{Y_{S_1}}$ wächst, wenn die Phase S_1 reicher an der X-Pseudokomponente wird, während $q_{X_{S_1}}$ dabei kleiner wird. Man sieht also, daß, wenn $(x_{S_2} - x_{S_1}) q_{R_m}$ bei höherer Temperatur überwiegt, dieses auch bei tieferen Temperaturen der Fall sein wird. Eine Änderung dieser Sachlage wird nur dann eintreten können, wenn die Reaktionswärme q_R von der Reaktion $X \to Y$ nach tieferen Temperaturen von negativ durch Null geht und positiv wird, $Y \to X$ also negativ, wobei dann Gleichung (10) übergeht in

$$q_{R_m} = q_{Y_{S_1}} - q_R - q_{X_{S_1}}. \tag{11}$$

In der Entmischungsfigur sind dann in diesem Fall zwei Gebiete zu unterscheiden: ein Gebiet wo $(q_{S_2 S_1})_i$ positiv, und ein Gebiet wo diese Wärmegröße negativ sein würde. Beim Übergang aus dem einen in das andere Gebiet überschreitet man also bei einer bestimmten Temperatur eine imaginäre Linie, wo die genannte Größe Null ist.

Es leuchtet ein, daß die Erscheinung der retrograden Umwandlung nur dann auftreten kann, wenn die Wärmegröße $(q_{S_2 S_1})_i$ bei sinkender Temperatur ihr Vorzeichen wechselt, denn wenn die Linie des inneren Gleichgewichtes bei z. B. T_1° aus dem Teil des Entmischungsgebietes tretend, wo $(q_{S_2 S_1})_i$ positiv ist, unterhalb der imaginären Linie $(q_{S_2 S_1})_i = 0$, wo also $(q_{S_2 S_1})_i$ negativ ist, das Entmischungsgebiet zum zweiten Male, z. B. bei T_2 erreicht, so muß dieses eine Rückbildung der ersten festen Phase zur Folge haben.

Und nun ist es sehr interessant, daß, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird, man bei näherer Betrachtung der inneren Gleichgewichtslinie zu dem Schluß geführt wird, daß eine zweite Schneidung der inneren Gleichgewichtslinie mit der Entmischungslinie nur möglich ist, wenn das Vorzeichen von q_R wechselt.

8. Verlauf der inneren Gleichgewichtslinie.

Auf Grund der Erkenntnis, daß die Kurve der Mischungswärmen eine negative Kurve ist, läßt sich nun auch der Verlauf der inneren Gleichgewichtslinie näher betrachten. Wir setzten schon voraus, das die Pseudokomponenten Isomerieverschiedenheiten zeigen, und weil wir hier noch nicht von dem Resultat in den vorangehenden Kapitel Gebrauch zu machen wünschen, nennen wir Y die Pseudokomponente mit der größeren Energie.

Wenn man sich mit der inneren Gleichgewichtslinie an der X-Seite der Fig. 2, nämlich $S_1 S_1''$ beschäftigt, so gilt die Gleichung (2a):

$$(q_{S_1})_i = q_{X_{S_1}} - q_R - q_{Y_{S_1}}.$$

Weil die S_1-Phase an der X-Seite liegt, ist $q_{X_{S_1}}$ klein, während $-q_{Y_{S_1}}$ relativ groß ist. Hieraus folgt, daß $(q_{S_1})_i$ negativ ist, so daß nach Gleichung (3a) die Größe

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{P_i}$$

das positive Zeichen besitzt.

Was den Verlauf dieser Größe nach tieferen Temperaturen anbelangt, ist zu bemerken, daß, wie in der „Theorie der Komplexität" (S. 278) gezeigt ist

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{P_i \atop \lim T=0} = -\left[\frac{(q_{S_1})_i}{RT^2}\cdot x_{S_1}(1-x_{S_1})\right]_{\lim T=0} = 0,$$

was aussagt, daß die innere Gleichgewichtslinie für die S_1-Phase einen immer steileren Verlauf annehmen wird, um, wenn nicht ein Entmischungsgebiet ihr in den Weg tritt, asymptotisch die X-Achse beim absoluten Nullpunkt zu erreichen.

9. Bedingung für eine Schneidung der inneren Gleichgewichtslinie $S_1 S_1''$ und der Entmischungslinie mn.

Unter welchem Umstand wird nun eine solche Begegnung mit dem Entmischungsgebiet stattfinden können? Diese Frage ist leicht zu beantworten. Bekanntlich kann man für kleinere x-Werte schreiben:

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{PT} = \frac{RT}{x(1-x)},$$

so daß bei Substitution Gleichung (7a) übergeht in

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_P = -\frac{q_{S_2 S_1}}{\frac{RT^2}{x_{S_1}(1-x_{S_1})}\cdot(x_{S_2}-x_{S_1})}, \tag{13}$$

worin, siehe (12), $\frac{RT^2}{x_{S_1}(1-x_{S_1})}$ bei $T=0$ zu ∞ ansteigt, so daß

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{\lim T=0} = 0.$$

Auch die Entmischungslinie mn wird also asymptotisch die X-Achse nähern und diese beim absoluten Nullpunkt erreichen. Schreiben wir die Gleichung (13) in folgender Weise:

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_P = -\frac{q_{S_2 S_1}}{(x_{S_2}-x_{S_1})RT^2}\cdot x_{S_1}(1-x_{S_1}),$$

und vergleichen wir dann diese mit der Gleichung (3a) für die inneren Gleichgewichte in der S_1-Phase:

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{P_i} = -\frac{(q_{S_1})_i}{RT^2}\cdot x_{S_1}(1-x_{S_1}),$$

so ist zu bemerken, daß schon aus graphisch-thermodynamischen Betrachtungen folgt, daß bei der Umwandlungstemperatur T_1

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{P_i} > \left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{P\,(\text{Entmischungslinie } mn)}. \tag{14}$$

Dies ist sofort, auch auf direktem Wege, einzusehen, wenn man bedenkt, daß

$$(q_{S_1})_i = q_{X_{S_1}} - (q_R + q_{Y_{S_1}}),$$

worin $q_{X_{S_1}}$ sehr klein und $q_{Y_{S_1}}$ etwas größer als $q_{S_2 S_1}$ ist, weil S_2 nicht die reine Y-Pseudokomponente, sondern eine Mischkristallphase ist, und so leuchtet ein, daß, wenn die Reaktion $X \rightarrow Y$ endotherm

blieb, die Gleichung (14) nicht nur bei der Umwandlungstemperatur T_1, sondern auch bei tieferen Temperaturen ihre Gültigkeit behalten würde, so daß die innere Gleichgewichtslinie, die Entmischungslinie mn niemals würde schneiden können. Unter diesen Umständen würde also eine retrograde Umwandlung ausgeschlossen sein. Wenn aber das Zeichen der Reaktionswärme von negativ durch Null geht und positiv wird, so daß dann

$$(q_{S_1})_i = q_{X_{S_1}} + q_R - q_{Y_{S_1}}$$

ist, wird die Größe $(q_{S_1})_i$ weniger negativ werden[1]), und unterhalb einer gewissen Temperatur wird dann

$$\left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{P_i} < \left(\frac{dx_{S_1}}{dT}\right)_{P\,(\text{Entmischungslinie } mn)}$$

sein, und eine Schneidung der hier betrachteten Linien, welche das Auftreten einer retrograden Umwandlung bedeutet, kann nicht ausbleiben. Wir sehen also, daß der Vorzeichenwechsel der Reaktionswärme q_R, wie das natürlich auch notwendig ist, einen doppelten Einfluß ausübt. Erstens setzt sie das Entmischungsgebiet des Pseudosystems instand, sich auf die Begegnung mit der inneren Gleichgewichtslinie vorzubereiten und zweitens ermöglicht sie, daß die Linie des inneren Gleichgewichtes ihre Richtung derart abändert, daß die genannte Begegnung tatsächlich stattfinden muß.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß sofort einzusehen ist, daß bei normaler Gestalt des Entmischungsgebietes $(dx_{S_2}/dT)_{P_i}$ unterhalb der zweiten Umwandlung negativ sein muß. Dies folgt auch aus der Gleichung:

$$q_{S_2} = q_{Y_{S_2}} - q_R - q_{X_{S_2}},$$

wobei wir uns vorstellen, daß z. B. der unendlich großen Menge der Phase S_2''' 1 Grammolekül Y entzogen und in X umgesetzt wird, wonach das gebildete Grammolekül X sich wieder mit der S_2''-Phase mischt.

$q_{X_{S_2}}$ ist viel größer als $q_{Y_{S_2}}$ und $-q_R$ bezieht sich hier auf die Reaktion $Y \rightarrow X$, die jetzt endotherm ist. Die Größe q_{S_2} ist also negativ.

Es ist hier zu bemerken, daß die Gleichung (3a) nur für verdünnte Zustände gültig ist, so daß x sich auf die Pseudokomponente bezieht, die in geringer Konzentration anwesend ist. Die Gleichung (3a) läßt sich aber auch hier benutzen, wenn man einen Augenblick mit x

[1]) Es ist sogar nicht ausgeschlossen, daß $q_{S_{1i}}$ positiv wird.

die Konzentration von X andeutet. Weil q_{S_2} negativ ist, wird nach dieser Gleichung (3a) $(dx_{S_2}/dT)_{P_i}$ positiv, d. h. bei Temperaturerhöhung nimmt die Konzentration von X zu, was auch graphisch-thermodynamisch sich als eine Notwendigkeit ergab.

Was den Vorzeichenwechsel der Reaktionswärme q_R anbelangt, so ist zu bemerken, daß diese Größe bei den feinen Isomerieverschiedenheiten, die ohne Zweifel bei den Pseudokomponenten der Ammoniumhaloide auftreten, auf Grund der geringen Unterschiede der spezifischen Wärmen der Pseudokomponenten erstens sehr klein sein wird, und zweitens, eben dadurch, leicht das Vorzeichen wird wechseln können.

Was die Art der Pseudokomponenten der Ammoniumhaloide anbelangt, so hat Verfasser schon früher die Meinung ausgesprochen, daß die Pseudokomponenten feine Konfigurationsverschiedenheiten besitzen müssen, und das Studium der retrograden Umwandlung von ND_4Br hat diese Meinung in hohem Maße verstärkt. Über die Art dieser Konfigurationsverschiedenheiten sind wir leider noch ganz im Ungewissen. Man könnte meinen, daß sie mit den Kernspins zusammenhängen, aber der Energieunterschied zwischen den Molekülarten mit verschiedener Spineinstellung scheint unzureichend zu sein, so daß andere vielleicht damit zusammenhängende Verschiedenheiten hier den Ausschlag geben müssen.

Auch würde es vielleicht möglich sein, daß eine Verschiedenheit in den „Hydrogen Bridges"[1]) hier eine Rolle spielt.

[1]) Huggins, J. org. Chem. **1** (1937) 407.

Amsterdam, Laboratorium für allgem. u. anorgan. Chemie der Universität.

Oktober 1938.

Adsorption an Oberflächen mit eingefrorenem thermischem Gleichgewicht der aktiven Stellen[1]).

Von

E. Cremer und **S. Flügge.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 38.)

Es soll die Tatsache erklärt werden, daß der Adsorptionsvorgang erfahrungsgemäß häufig nicht — wie es theoretisch zu erwarten wäre — der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme gehorcht, sondern einem Potenzgesetz von der Form: $a = Kc^n$ (a: adsorbierte Menge, c: angebotene Konzentration, $n < 1$.) Zur Erklärung muß angenommen werden, daß die Oberfläche aus verschiedenen Arten von Zentren besteht. Für jede einzelne Zentrenart gilt die LANGMUIRsche Isotherme. Man weiß nun zunächst nichts über die Häufigkeit der einzelnen Zentrenarten, doch führen Erfahrungen an Katalysatoren (namentlich an den Oxyden der III. Gruppe des periodischen Systems) zu dem Schluß, daß sich auf einer Oberfläche, die auf eine maximale Temperatur $\mathfrak{T}$ erhitzt worden ist, eine Energieverteilung $e^{-E/R\mathfrak{T}}$ eingestellt hat und beim Abkühlen eingefroren ist. Ein solches Verhalten wird verständlich, wenn man die „aktiven Zentren" als Löcher in der Oberfläche ansieht, deren Fehlordnungsenergie E ist. Unter Voraussetzung dieser Verteilung und der weiteren Annahme, daß die den einzelnen Zentren zugehörige Adsorptionsenergie linear mit E ansteigt, ergibt sich für die Häufigkeit jeder Zentrenart eine exponentielle Abhängigkeit von der Adsorptionswärme. Durch diesen Ansatz gewinnt man die Möglichkeit, die Summierung über alle Zentren auszuführen. Die Schlußformel ergibt ein Potenzgesetz von der gesuchten Form, wobei der Exponent n der Quotient: Versuchstemperatur durch Herstellungstemperatur des Adsorbens ist, also eine einfache physikalische Bedeutung hat. Es werden eigene Adsorptionsmessungen mitgeteilt (Alkohol an Neodymoxyd), durch die die abgeleitete Beziehung eine experimentelle Bestätigung erfährt.

I. Einleitung.

Die Adsorption an einer Oberfläche, deren Adsorptionszentren gleichartig sind, läßt sich durch die LANGMUIRsche Gleichung[2])

$$a = \frac{zbc}{1 + bc} \qquad (1)$$

[1]) Siehe auch E. CREMER, Vortrag auf der Tagung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Gautagung südwestdeutscher Chemiedozenten. Stuttgart, September 1938. Ref. Z. angew. Ch. **51** (1938) im Druck.

[2]) Vgl. E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928. A. GLASER, Handb. d. Exp. Physik **8**, Teil 2. Leipzig 1929. H. DOHSE und H. MARK, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern, Hand- u. Jahrbuch

beschreiben, wobei a die Anzahl der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle, z die Zahl der Adsorptionszentren und c die Konzentration des Adsorptivs (Moleküle/cm³) bedeutet. Für b ergibt sich der Ausdruck:

$$b = w v e^{\lambda/RT}. \qquad (2)$$

(Es ist v das mittlere Adsorptionsvolumen eines Adsorptionszentrums, λ die Adsorptionswärme und T die Versuchstemperatur. Der Faktor w ist eine a-priori-Wahrscheinlichkeit im Sinne der physikalischen Statistik. Für die weitere Betrachtung wollen wir ihn gleich 1 annehmen.) Empirisch wird jedoch nur selten das obige Gesetz für die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption gefunden. In den meisten Fällen läßt sich der Verlauf der Adsorptionsisotherme durch ein Potenzgesetz[1]) der Form:

$$a = K c^n \quad (n < 1) \qquad (3)$$

wiedergeben.

Diese Formel wird im allgemeinen als eine Näherungsgleichung angesehen, so daß den Konstanten K und n keine exakte physikalische Bedeutung zukommt. Man kann z. B. auch die LANGMUIRsche Formel in dem Gebiet kurz unter dem Sättigungswert (sobald bc neben 1 bemerkbar wird), in Form eines Potenzgesetzes schreiben, doch sind die Konstanten (K und n) dann nur über ein kleines Intervall wirklich konstant. Vielfach ist auch versucht worden, alle Abweichungen vom LANGMUIRschen Gesetz durch zu dichte Belegung und daher gegenseitige Störung der Moleküle des Adsorptivs zu erklären und unter Berücksichtigung solcher Störungen als Näherungsformel ein Potenzgesetz abzuleiten. Mit diesen Fällen wollen wir uns jedoch hier nicht befassen[2]), sondern nur mit der Frage: Warum findet man auch bei ganz geringer Belegungsdichte, in einem Gebiet also, in dem anscheinend alle Voraussetzungen der LANGMUIRschen Theorie erfüllt sind, über viele Zehnerpotenzen die exakte Gültigkeit der klassischen Adsorptionsisotherme [Formel (3)]?

---

der chem. Physik. Leipzig 1933. G.-M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, Berlin 1931, und „Catalysis from the Standpoint of chemical Kinetics", übersetzt und erweitert von H. S. TAYLOR und R. SPENCE. New York 1938.

[1]) WI. OSTWALD, Lehrbuch der allg. Chemie II 3 (1906) 226. Vgl auch H. FREUNDLICH, Kapillarchemie I, 4. Aufl., Leipzig 1930, und die in der vorstehenden Fußnote aufgeführten Monographien. [2]) Bezüglich der reichhaltigen Literatur verweisen wir auf die in Fußnote 2, S. 453, angegebenen zusammenfassenden Darstellungen.

Besonders eindringlich ist diese Gültigkeit kürzlich im hiesigen Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie von ERBACHER[1]) bewiesen worden, durch Messungen der Adsorption von Bleiionen an Silber. Der Vorgang ist dort über 3 bis 4 Zehnerpotenzen verfolgt worden. Da außerdem die absolute Oberfläche des adsorbierenden Bleches bekannt ist, weiß man in diesem Falle mit Sicherheit, daß man sich im Gebiete dünner Belegungen befindet, und daß daher eine gegenseitige Störung der adsorbierten Moleküle sehr unwahrscheinlich ist.

Die LANGMUIRsche Theorie fordert für diesen Bereich eine Proportionalität mit c. In der logarithmischen Auftragung ($\log a$ gegen $\log c$) müßten sich demnach gerade Linien ergeben, die die Abszisse unter 45° schneiden. Das Experiment ergibt jedoch kleinere Neigungswinkel, wie es der logarithmierten Gleichung (3)

$$\log a = n \log c + \log K; \quad n < 1$$

entspricht.

II. Auffassung der empirischen Adsorptionsisotherme als eine Summe von LANGMUIR-Isothermen.

Die Abweichung von dem theoretisch zu erwartenden Neigungswinkel der $\log a$- $\log c$-Kurven von 45° läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Adsorption nicht nur an einer Art von Zentren vor sich geht, sondern an verschiedenen Zentren. Die Belegung schreitet hierbei von Zentren hoher Adsorptionsenergie zu Zentren

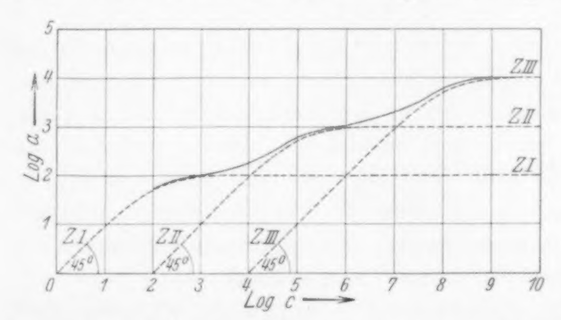


Fig. 1. Adsorption an drei Zentren (z_{I}, z_{II}, z_{III}) verschiedener Aktivität.
----- LANGMUIR-Isotherme der einzelnen Zentren,
—— resultierende Isotherme im Überlagerungsgebiet (in logarithmischer Auftragung).

[1]) O. ERBACHER, Vortrag auf der 43. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft. Breslau, Juni 1938. Ref. Z. angew. Ch. **51** (1938) 513; Z. Elektrochem. **44** (1938) 594 sowie Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 243.

niedriger Adsorptionsenergie fort. Bei willkürlicher Annahme von z. B. drei Zentrenarten würden die Isothermen dann den in Fig. 1 skizzierten Verlauf nehmen. Ist z_i die Zahl der Zentren der Art i, so läßt sich a schreiben[1]):

$$a = \sum_i \frac{z_i b_i c}{1 + b_i c}, \tag{4}$$

wobei b_i gemäß Gleichung (2) bestimmt ist als

$$b_i = w_i v_i e^{\lambda_i/RT}.$$

Nehmen wir zunächst an, daß w_i (≈ 1) und v_i für alle Zentrenarten gleich seien und daß λ_i jeden beliebigen Wert zwischen einem Minimalwert $\lambda_i = \lambda_0$ (der z. B. der Adsorption an einer ideal glatten Oberfläche entsprechen möge) und einem sehr großen Maximalwert besitzen kann, so wird die gesamte adsorbierte Menge ausgedrückt durch das Integral zwischen den Grenzen λ_0 und ∞, bei dem nur mehr der Faktor z_i unbestimmt ist. Wir müssen also noch eine Aussage darüber machen, wie groß die Zahl der Zentren (z_i) ist, die eine Adsorptionsenergie λ_i besitzen. Hierzu können wir Erfahrungen über die Struktur der Oberfläche heranziehen, die bei katalytischen Untersuchungen gewonnen worden sind.

III. Verteilung der aktiven Stellen.

Bei der Messung der Zerfallsgeschwindigkeit von Alkohol an Oxyden der dritten Gruppe des periodischen Systems[2]) wurde folgende Gesetzmäßigkeit gefunden:

$$k = k' e^{q/a} \cdot e^{-q/RT}. \tag{5}$$

Hierbei bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante, q die Aktivierungswärme der Zerfallsreaktion, T die Versuchstemperatur und a eine von der chemischen Natur des Katalysators **nicht** abhängige Konstante. Aus der Formel ersieht man, daß a von der Dimension RT sein muß. Es läßt sich also aus dem gemessenen a-Wert (durch Gleichsetzung $a = R\mathfrak{T}$) eine für den Katalysator „charakteristische" Temperatur $\mathfrak{T}$ berechnen[3]). Die zahlenmäßige Auswertung ergab die zunächst sehr überraschende Beziehung:

$\mathfrak{T}$ = Herstellungstemperatur des Katalysators[4]).

[1]) Vgl. auch E. Hückel, loc. cit., S. 162. [2]) E. Cremer, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 231. [3]) Diese Temperatur wurde bei der ersten Veröffentlichung mit Θ bezeichnet. Wegen Verwechslungsmöglichkeit mit der von Debye eingeführten „charakteristischen Temperatur Θ" haben wir hier das Symbol $\mathfrak{T}$ gewählt. [4]) E. Cremer und G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 243. G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. (B) **5** 1929) 406 sowie „Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik", vgl. Fußnote S. 454.

Gleichung (5) erhält somit die Form:

$$k = k' e^{q/R\mathfrak{T}} e^{-q/RT}. \qquad (6)$$

Die durch diese Formel ausgedrückte Gesetzmäßigkeit ist nicht nur auf das System Alkohol—Oxyde der dritten Gruppe beschränkt, an dem sie zuerst aufgefunden wurde. Auch die Auswertung der von GRIMM und SCHWAMBERGER[1]) ausgeführten Messungen des Äthylchloridzerfalls ($C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$) an Chloriden lieferte eine ausgezeichnete Bestätigung der Gleichung[2]). Auch konnten später andere Autoren[3]) für andere katalytische Prozesse an sehr verschiedenen Materialien (*Pt*, *CuO*, *MgO*) die Gültigkeit nachweisen. Wir dürfen also in der Zunahme der Aktivität eines Katalysators mit $e^{q/R\mathfrak{T}}$ ein für die verschiedensten Substanzen und verschiedensten Reaktionen gültiges Gesetz von allgemeinem Charakter erblicken.

Der Versuch, dieses Gesetz verständlich zu machen[4]), führt zu der Annahme, daß jedes katalytische Zentrum eine „Überschußenergie" E aufweist, um deren Betrag die Aktivierungswärme an diesem Zentrum erniedrigt ist, und daß die Häufigkeit der Zentren der Energie E proportional $e^{-E/R\mathfrak{T}}$ ist. Diese Überlegung ergibt die Formulierung

$$k = k'' e^{-q_h/R\mathfrak{T}} e^{q/R\mathfrak{T}} e^{-q/RT}, \qquad (6a)$$

wobei q_h die Aktivierungswärme für die nicht katalysierte Reaktion bedeutet.

Da $q_h > q$, besagt dieser Ausdruck, daß man durch Erhöhung der Herstellungstemperatur des Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, also den Katalysator verbessern kann. Beim Alkoholzerfall an Oxyden der dritten Gruppe konnte eine Steigerung der Aktivität des Katalysators durch Vorerhitzen auch tatsächlich beobachtet werden[5]).

---

[1]) H. G. GRIMM und E. SCHWAMBERGER, Réunion international de Chim. Phys. 3, 214. Paris 1928. [2]) E. CREMER, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 231. G.-M. SCHWAB, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 406. [3]) M. KUBOKAWA, Rev. Phys. Chem. Japan **11** (1937) 202. G.-M. SCHWAB und H. NAKAMURA, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1755. Eine logarithmische Beziehung zwischen der Aktivität und der Aktivierungswärme eines Katalysators ohne Aufdeckung eines Zusammenhangs mit der Herstellungstemperatur (entsprechend Formel (5)) konnte zuerst von F. H. CONSTABLE, Proc. Roy. Soc. London (A) **108** (1925) 355, später von A. A. BALANDIN, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 451 sowie G.-M. SCHWAB und H. SCHULTES, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 411 gezeigt werden. [4]) CREMER und SCHWAB, loc. cit. Die ausführliche Ableitung bei SCHWAB (Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 406 und „Katalyse") enthält Vernachlässigungen, deren Diskussion in einer späteren Mitteilung erfolgen soll. [5]) Neuere noch unveröffentlichte Versuche von CREMER, worüber demnächst in dieser Zeitschrift ausführlicher berichtet werden soll.

Im allgemeinen zeigt allerdings die Erfahrung, daß sich ein Katalysator durch höheres Erhitzen verschlechtert. Eine solche Verschlechterung muß in gröberen Veränderungen begründet sein (z. B. Verkleinerung der Oberfläche durch Sinterung, Zerstörung von hochaktiven Zentren, deren Existenz nicht dem thermischen Gleichgewicht entspricht).

Für die Fälle, in denen sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach Formel (6) ausdrücken läßt, ergeben sich jedenfalls zwei wichtige Tatsachen:

1. Bei der Herstellung eines Katalysators bei der Temperatur $\mathfrak{T}$ bilden sich Zentren der Überschußenergie E aus. Ihre Häufigkeit entspricht der BOLTZMANNschen Verteilung.

2. Die bei der Herstellungstemperatur eingestellte Oberflächenkonfiguration bleibt auch beim Abkühlen erhalten; das thermische Gleichgewicht friert ein[1]).

Wir fragen nun, welcher Art die „aktiven Stellen" sein müssen, damit ein solches Verhalten verständlich wird.

IV. Die Natur der aktiven Stellen.

Die einfachsten, auf einer Oberfläche sicher realisierten Gebilde, denen die geforderten Eigenschaften zukommen, sind Löcher[2]) von atomarer Größe. Die Überschußenergie E ist dann als Fehlordnungsenergie zu interpretieren.

Es sei für einen völlig regelmäßigen idealen Kristall F die Energie, die man zur Entfernung eines Bausteines aus der Oberfläche braucht. (Die Entfernung geschieht in unserem Falle wahrscheinlich durch Oberflächendiffusion.) Dann ist die Zahl z der Löcher, die sich bei einer Temperatur $\mathfrak{T}$ in der Oberfläche befinden

$$z \sim e^{-F/R\mathfrak{T}}. \tag{7}$$

Setzt man $F = E$, so ergibt sich bereits hieraus die gesuchte Zentrenverteilung. Man sieht auch, daß wenn $F/R\mathfrak{T}$ groß ist, diese Zentren

---

[1]) Unter Umständen kann $\mathfrak{T}$ also natürlich auch eine unter der Herstellungstemperatur liegende Einfriertemperatur bedeuten. [2]) Wir sind gewohnt, die von H. S. TAYLOR postulierten aktiven „Zentren" als ungesättigte Spitzen- oder Kantenatome anzusehen (vgl. G.-M. SCHWAB, „Katalyse" loc. cit. S. **193f.**, sowie SCHWAB-TAYLOR-SPENCE „Catalysis" loc. cit.). Obwohl sich diese Vorstellung vielfach bewährt hat, möchten wir doch glauben, daß sie hier nicht zutrifft. Bei Annahme hochaktiver Spitzen wären z. B. gerade die aktivsten Atome diejenigen mit dem höchsten Dampfdruck, so daß ihre nach Abschnitt III (2) geforderte Stabilität nicht leicht zu verstehen wäre.

sehr selten sind, und daß demnach die Wahrscheinlichkeit gering ist, daß das entstandene Loch während des Abkühlvorganges wieder gefüllt wird.

Bei einem durch die Wärmebewegung gestörten Kristall haben die Oberflächenatome sehr verschiedene Fehlordnungsenergien ($0 < E < F$), doch gilt für jede Zentrenart z deren Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, die der Gleichung (7) entsprechende Beziehung:

$$z \sim e^{-E/R\mathfrak{T}} \cdot dE. \tag{8}$$

Die Auffassung der aktiven Stellen als fehlende Bausteine in der Oberfläche des Katalysators läßt auch einen Zusammenhang vermuten zwischen der Überschußenergie E und den das Gitter des Katalysators zusammenhaltenden Kräften. Je höher die Gitterenergie, um so höher ist auch der Maximalwert von E. Es muß also E gleichsinnig mit der Gitterenergie veränderlich sein, d. h. q mit wachsender Gitterenergie fallen. Man findet nun tatsächlich beim Alkoholzerfall[1]) an den Oxyden der dritten Gruppe ein Ansteigen der Aktivierungswärme in der Reihenfolge vom Aluminium zum Lanthan, was steigenden Kationenradien, bzw. fallender Gitterenergie entspricht. In derselben Richtung geht auch die von GRIMM und SCHWAMBERGER[2]) gefundene Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Kationenradius der Chloride.

V. Gleichheit der katalytisch aktiven und der adsorbierenden Zentren.

Die Adsorption kann bekanntlich als eine Art Kondensationsvorgang beschrieben werden. Nach allem, was man von den Gitterkräften und vom Wachstum der Kristalle weiß, ist anzunehmen, daß ein Kristallbaustein um so fester haftet, je mehr Nachbarn er besitzt. Demgemäß können wir auch bei der Adsorption die Löcher in der Kristalloberfläche als die wirksamen Zentren betrachten. Wir kommen somit zu dem Schluß, daß die katalytischen Zentren mit den Zentren der Adsorption artgleich sind, auch dann, wenn es sich nicht um eine Chemosorption im engeren Sinne handelt. Für die Katalyse ist nur ein schmaler Ausschnitt dieser Zentren, also praktisch nur eine Zentrenart einer bestimmten Energie E_K wirksam. Die Zahl der aktiven Zentren kann also auch bei variablen E (gestörtem Kristall) proportional $e^{-E_K/R\mathfrak{T}}$ gesetzt werden. Bei der Adsorption hingegen

---

[1]) E. CREMER, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 231. [2]) H. G. GRIMM und E. SCHWAMBERGER, loc. cit.

werden alle Plätze, an denen überhaupt Adsorption stattfinden kann, nacheinander besetzt. Für die Häufigkeit einer bestimmten Zentrenart z_i erhalten wir gemäß (8):

$$z_i = C e^{-E/R\mathfrak{T}} dE. \tag{9}$$

Nach den oben entwickelten Vorstellungen ist die Fehlordnungsenergie E der Kondensationswärme eines artgleichen Gitterbausteines proportional, während λ die „Kondensationswärme" eines artfremden Moleküls darstellt. Näherungsweise kann man die Beziehung annehmen:

$$\lambda = \beta E \pm \gamma. \tag{10}$$

Für die weitere Rechnung wollen wir die Konstanten β und γ vernachlässigen, d. h. $\beta \approx 1$ und $\gamma \ll E$ setzen. Sollte diese Voraussetzung nicht zutreffen, so hat das auf das Ergebnis nur den Einfluß, daß statt der Größen $\mathfrak{T}$ und λ_0 im Endresultat $\beta\mathfrak{T}$ bzw. $\lambda_0 \pm \gamma$ gesetzt werden muß.

Durch Einsetzen der Gleichung (10) in (9) erhalten wir die Abhängigkeit der Zahl der Adsorptionszentren von der Adsorptionswärme:

$$z_i = C e^{-\lambda/R\mathfrak{T}} d\lambda. \tag{11}$$

Somit haben wir alle Unbekannten der Gleichung (4) auf eine Variable (λ) zurückgeführt und können nun die Integration über alle Zentren ausführen.

VI. Durchführung der Rechnung.

Wird einer Oberfläche, in der das thermische Gleichgewicht der Bausteine bei der Temperatur $\mathfrak{T}$ eingefroren ist, eine Konzentration c (Moleküle/cm³) adsorptionsfähiger Moleküle angeboten, so ist die Zahl der adsorbierten Moleküle gegeben durch:

$$a = \sum_i \frac{z_i b_i c}{1 + b_i c}; \tag{4}$$

hierbei ist b_i nach Formel (2) bestimmt, und die Zahl der Zentren z_i, deren Adsorptionsenergie zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, durch Gleichung (11) gegeben.

Nennen wir A die Gesamtzahl aller Zentren, die adsorbieren können, so ergibt sich die Konstante der Gleichung (11) aus der Normierungsbedingung:

$$C \int_{\lambda_0}^{\infty} e^{-\lambda/R\mathfrak{T}} d\lambda = A$$

$$C = \frac{A}{R\mathfrak{T}} e^{\lambda_0/R\mathfrak{T}}.$$

Die vollständige Adsorptionsformel lautet also:

$$a = \frac{A}{R\mathfrak{T}}\, e^{\lambda_0/R\mathfrak{T}} \int_{\lambda_0}^{\infty} d\lambda\, e^{-\lambda/R\mathfrak{T}} \cdot \frac{v c e^{\lambda/RT}}{1 + v c e^{\lambda/RT}}. \tag{12}$$

Man kann das hierin auftretende Integral in eine einfachere Gestalt bringen, indem man den im Zähler stehenden Exponentialfaktor $e^{\lambda(1/RT - 1/R\mathfrak{T})}$ als Integrationsvariable einführt. Nach einigen weiteren naheliegenden Umformungen gelangt man dann unter Einführung der Abkürzungen

$$\alpha = \frac{1}{1 - T/\mathfrak{T}}; \qquad n = \frac{T}{\mathfrak{T}} = 1 - \frac{1}{\alpha}$$

zu der Formel

$$a = A\, e^{\lambda_0/R\mathfrak{T}} (\alpha - 1)\, (v c)^{1 - 1/\alpha} \int_{u_0}^{\infty} \frac{du}{1 + u^{\alpha}}, \tag{12a}$$

worin

$$u_0 = (v c)^{1/\alpha} \cdot e^{\lambda_0/\alpha R T}$$

bedeutet.

Für große Konzentrationen ist A der maximal erreichbare Sättigungswert von a. Für kleine Konzentrationen ($u_0^{\alpha} \ll 1$) kann man das Integral ersetzen durch [1])

$$\int_0^{\infty} \frac{du}{1 + u^{\alpha}} = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} \frac{t^{1/\alpha - 1}}{1 + t}\, dt = \frac{1}{\alpha}\, \frac{\pi}{\sin \pi/\alpha}.$$

Die Funktion $\pi/\sin \pi/\alpha = f(n)$ ist in Fig. 2 aufgezeichnet; sie ist innerhalb der Grenzen $0{\cdot}4 < n < 0{\cdot}6$ nahezu konstant.

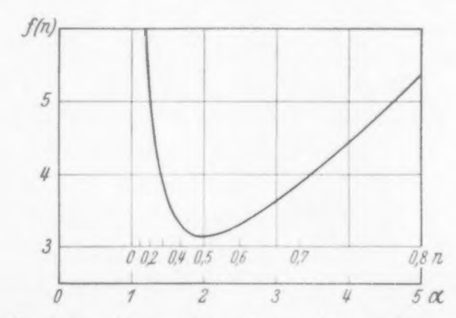


Fig. 2. Die Funktion $f(n) = \pi/\sin \pi/\alpha$ in Abhängigkeit von n und α.

Durch Einsetzen in (12a) findet man für die Adsorptionsisotherme bei kleinem c, d. h. weit unterhalb der Sättigung, die Endformel:

$$a = A\, e^{\lambda_0/R\mathfrak{T}}\, n f(n)\, (v c)^{n}. \tag{13}$$

[1]) Vgl. z. B. E. Madelung, K. Boehle und S. Flügge, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 3. Aufl. (1936) S. 13.

VII. Diskussion der neuen Adsorptionsgleichung.

Die Rechnung des vorigen Abschnittes ergibt die Adsorptionsgleichung:

$$a = f(\mathfrak{T};\, T/\mathfrak{T})\, c^{T/\mathfrak{T}}, \tag{13a}$$

also ein Potenzgesetz von der Form:

$$a = K c^{n} \quad (n < 1), \tag{3}$$

wobei den Konstanten K und n eine bestimmte physikalische Bedeutung zukommt.

Die Konstante K enthält außer der Temperatur T und $\mathfrak{T}$ noch drei Größen: Die minimale Adsorptionswärme λ_0, das Adsorptionsvolumen v und die Zahl der adsorptionsfähigen Stellen A. Bei Bewährung der Formel muß es also möglich sein, aus einer genügend großen Zahl (mindestens 3) gemessener Isothermen diese drei Größen zu bestimmen. Praktisch besonders wichtig dürfte die Bestimmung der Größe A bzw. die der bedeckbaren Oberfläche

$$O = A\, v^{2/3} \tag{14}$$

sein.

Eine ganz besonders einfache Relation ergibt sich für den Exponenten

$$n = \frac{\text{Versuchstemperatur}}{\text{Herstellungstemperatur des Adsorbens}}.$$

Diese Forderung stimmt zunächst sehr gut mit der Erfahrungstatsache überein, daß stets $n \leq 1$ ist. Auch für die geforderte Proportionalität der Versuchstemperatur mit n bei geringer Belegungsdichte sind in der älteren Literatur schon Anhaltspunkte vorhanden. So geben z. B. die oft zitierten[1]) Messungen der Adsorption von Kohlenoxyd an Kohle[2]) für die Temperatur zwischen 0° und 46° C einen Quotienten der Exponenten von 0·86 in völliger Übereinstimmung mit dem Verhältnis $T_1 : T_2 = 273 : 319 = 0{\cdot}86$. Bei tieferen Temperaturen wird die Neigung der log a- log c-Geraden flacher als unsere Formel verlangt, doch ist ein solches Verhalten infolge der Annäherung an den Sättigungswert zu erwarten. Die oben bereits erwähnten Messungen von Erbacher[3]), bei denen man annehmen kann, daß man sich noch im Gebiet der strengen Gültigkeit unserer Voraussetzungen befindet, zeigen ebenfalls die Proportionalität von n mit T. Für die Adsorption von Bleiionen an Silber bei 20° bzw. 79° C ergeben sich zwei Iso-

---

[1]) Vgl. H. Freundlich, „Kapillarchemie" loc. cit., S. 159, sowie A. Glaser, loc. cit., S. 452 und H. Dohse und H. Mark, loc. cit., S. 79. [2]) J. A. Homphray, Z. physik. Chem. **74** (1910) 129. [3]) O. Erbacher, loc. cit.

thermen, deren Neigungen sich verhalten wie 0·81, während der Quotient der Temperaturen 0·83 beträgt, was innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit identisch ist.

Bezüglich der Abhängigkeit des Exponenten von der Versuchstemperatur wird also die abgeleitete Adsorptionsformel an zwei völlig verschiedenen Adsorptionsvorgängen (gasförmiges Kohlenoxyd an Kohle, Bleiionen an Silberblech in Lösung!) experimentell bestätigt.

Noch interessanter ist natürlich die von der Formel verlangte Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur. Hierüber haben wir eigene Messungen angestellt (Alkoholdampf an Neodymoxyd).

VIII. Messungen der Adsorption von Alkoholdampf an Neodymoxyd bei verschiedener thermischer Vorbehandlung des Adsorbens.

1. Ausführung der Messungen.

Die Apparatur, in der die Messungen vorgenommen wurden, wurde ursprünglich zu dem Zwecke aufgestellt, den Alkoholzerfall an Oxyden bei kleinem Umsatz statisch zu verfolgen. Sie ist also nicht für besondere Präzisionsmessungen der Adsorption gebaut, ließ sich aber für unsere Zwecke verwenden, da die zu erwartende Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur einen sehr groben Effekt ergeben mußte. Im Prinzip arbeitet sie wie die bei Dohse und Mark (loc. cit., S. 103) für Adsorptionsmessungen angegebene Normalapparatur. Der Druck des Adsorptivs (Alkoholdampf) wurde an einem Moser-Manometer gemessen, mit dem man Drucke zwischen $^1/_{100}$ und 1 mm *Hg* mit einer Genauigkeit zwischen 10 und 1% ablesen kann. Statt eines Adsorptionsgefäßes besaß die Apparatur vier im gleichen Temperaturbad befindliche Adsorptionsgefäße, die mit gefetteten Hähnen verschlossen waren und nacheinander an die Meßapparatur angeschlossen werden konnten. Die Adsorptionsgefäße R_I, R_{II}, R_{III} wurden mit Neodymoxyd beschickt (Einwaage 0·4 g), während R_{IV} für Blindversuche frei gehalten wurde. Das gesamte Volumen der Apparatur betrug 139 cm³. Die adsorbierte Menge wurde aus der Differenz des Alkoholdruckes in der Apparatur vor und nach Berührung mit dem Adsorbens bestimmt.

Die Beschickungen der Gefäße	R_I	R_{II}	R_{III}
waren vorbehandelt bei den Temperaturen	699°	793°	926° K.

Die in einem Quarztiegel befindlichen Präparate wurden kurze Zeit (30 bis 10 Minuten) in einem gewöhnlichen elektrischen Ofen

(Temperatur auf etwa 5° konstant) erhitzt und dann durch Eintauchen des Tiegels in Wasser abgeschreckt.

Als günstige Meßtemperatur für die Adsorption erwies sich eine Temperatur von 187° C. Bei dieser Temperatur geschieht die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes genügend schnell, um ein bequemes Arbeiten zu ermöglichen. Durch kurzes Abpumpen (etwa $^1/_4$ Stunde) ließen sich die einmal adsorbierten Mengen wieder soweit entfernen, daß eine Wiederholung des Versuches reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Bei denjenigen Punkten in Fig. 3, bei denen eine Kontrollmessung ausgeführt wurde, ist die Streubreite angegeben. Sie ist nicht größer als man es nach der Genauigkeit der Druckablesung erwarten sollte.

2. Ergebnis der Messungen.

In Fig. 3 geben wir die ersten auf diese Weise erhaltenen Versuchsresultate wieder. Es ist der Logarithmus der adsorbierten Menge (10^{-8} Mol/g) gegen den Logarithmus der Konzentration (10^{-8} Mol/l) aufgetragen. Obgleich das Material noch spärlich und die Versuchsgenauigkeit nicht sehr groß ist, so sieht man doch folgende wesentlichen Punkte:

1. Durch die Erhitzung steigt die Adsorptionsfähigkeit des Oxyds erheblich an.

2. Die Neigung der Geraden im Log a - Log c - Diagramm ist um so kleiner, je höher das Präparat vorerhitzt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten n-Werte ($T/\mathfrak{T}$) mit den gemessenen (tg α, Fig. 3) verglichen:

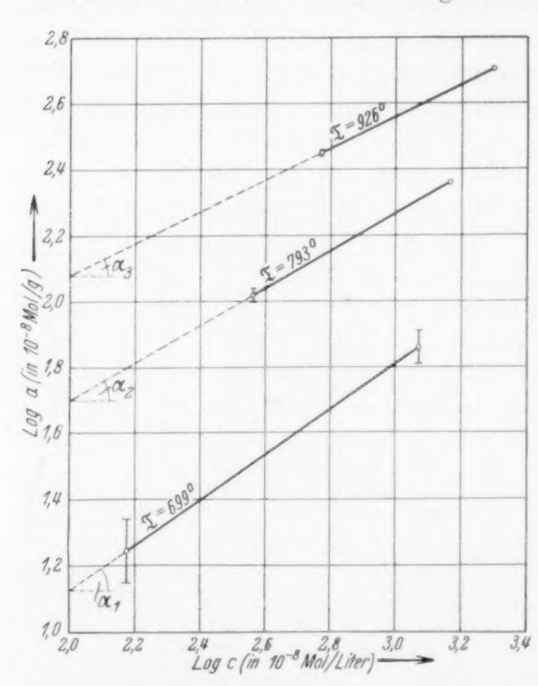


Fig. 3. Adsorptionsisothermen ($T = 460°$ K) für Alkohol an Neodymoxyd bei verschiedener Herstellungstemperatur $\mathfrak{T}$ des Adsorbens in logarithmischer Auftragung.

Präparat	Herstellungs-temperatur °K	n theoretisch	n gemessen
I	699	0·66	0·68
II	793	0·58	0·59
III	926	0·50	0·49

Die Übereinstimmung ist innerhalb der Versuchsgenauigkeit vollständig.

Zur Berechnung der Werte für λ_0, v und A reicht die Meßgenauigkeit dieser drei Kurven allerdings noch nicht aus. Man kann diese Größen nur abschätzen und zeigen, daß vernünftige Größenordnungen herauskommen. Aus zwei Gleichungen (13) kann man durch einfache Division A eliminieren. Man kann dann (da a, c und $\mathfrak{T}$ gemessen sind) für verschiedene Werte der minimalen Adsorptionswärme λ_0 die zugehörigen v-Werte berechnen. Für λ_0 zwischen 0 und 3000 cal ergeben sich für die linearen Dimensionen des Adsorptionsvolumens (Kantenlänge bei kubischer Gestalt) Werte zwischen 20 und 3 Å; gemäß Gleichung (13) und (14) ergibt sich die bedeckbare Oberfläche des Adsorbens zu 10^6 cm²/g.

Eine Fortsetzung der Experimente ist geplant.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, und

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

Über die Abweichung des viscosimetrischen vom mittleren Molekulargewicht bei Stoffen mit einer Molekulargewichtsverteilung nach der GAUSSschen Fehlergleichung.

Von

G. V. Schulz.

(Eingegangen am 2. 12. 38.)

Eine in einer früheren Arbeit gegebene Gleichung wird berichtigt und einige ihrer Anwendungsmöglichkeiten besprochen.

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt[1]), daß bei polymolekularen Stoffen der mit der viscosimetrischen Methode (nach STAUDINGER) bestimmte Polymerisationsgrad P_η vom mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P}$ in folgender Weise abweicht

$$\frac{P_\eta}{\bar{P}} = \int\limits_0^\infty P^2 h(P)\, dP \int\limits_0^\infty h(P)\, dP. \tag{1}$$

Hierbei ist $h(P)$ die Häufigkeitsverteilungsfunktion der Polymerisationsgrade, die durch die Gleichung

$$dn = h(P) dP \tag{2}$$

definiert ist. dn ist die Anzahl Mole mit einem Polymerisationsgrad zwischen P und $P + dP$ in einem Grundmol des Stoffes.

In einer Reihe von Fällen läßt sich, wie gezeigt wurde, diese Funktion durch den aus der GAUSSschen Fehlergleichung abgeleiteten Ausdruck

$$h(P) = \frac{q}{P_{\max}} e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} \tag{3}$$

wiedergeben, worin $P_{\max}$ der am häufigsten vorkommende Polymerisationsgrad und q eine Konstante ist. Setzt man Gleichung (3) in (1) ein, so erhält man

$$\frac{P_\eta}{\bar{P}} = \frac{q^2}{P_{\max}^2} \int\limits_0^\infty P^2 e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} dP \int\limits_0^\infty e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} dP. \tag{4}$$

---

1) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. Es seien noch folgende Druckfehler dieser Arbeit richtig gestellt: Auf S. 38, 11. Zeile von unten, S. 42, 1. Zeile von oben, S. 44, 3. Zeile von oben heißt es K_m anstatt k_m.

In der genannten Arbeit wurde als Wert dieses Integrals

$$\frac{P_\eta}{P} = 1 + \frac{1}{4\pi P_{\max}^2} + \frac{1}{\pi q P_{\max}} \tag{5}$$

angegeben.

Wie mir Herr R. HOSEMANN[1]) freundlicherweise mitteilt, ist Gleichung (5) nicht richtig, sondern durch folgenden Ausdruck zu ersetzen:

$$\frac{P_\eta}{P} = 1 + \frac{1}{2\pi (q P_{\max})^2}. \tag{6}$$

Nach R. HOSEMANN kommt dies folgendermaßen zustande. Wir bezeichnen das erste Integral in (4) mit I_1, das zweite mit I_2. Dann ist $I_2 = 1/q$. Ferner ist, wenn wir $P - P_{\max} = y$ setzen:

$$I_1 = P_{\max}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi q^2 y^2} dy + 2 P_{\max} \int_{-\infty}^{+\infty} y e^{-\pi q^2 y^2} dy + \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-\pi q^2 y^2} dy$$

$$= \frac{P_{\max}^2}{q} + 0 - \frac{\partial}{\partial(\pi q^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi q^2 y^2} dy$$

$$= \frac{P_{\max}^2}{q} + \frac{1}{2\pi q^3}.$$

Setzen wir diese Werte in (4) ein, so ergibt sich Gleichung (6).

Anwendung auf fraktionierte Polystyrole. Setzen wir in (6) die Werte $q = 2{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$ und $P_{\max} = 750$ ein (vgl. die vorige Arbeit), so erhalten wir $P\eta / P = 1{\cdot}048$. Die Abweichung des viscosimetrischen vom mittleren Polymerisationsgrad ist also wesentlich geringer als in der vorigen Arbeit angenommen wurde (4·8 statt 17 %). Die STAUDINGERsche Methode der Molekulargewichtsbestimmung ist demnach bei fraktionierten Stoffen weniger von der Polymolekularität abhängig, als es nach der früheren Arbeit schien. Der Einfluß dieses Befundes auf die a. a. O.[2]) veröffentlichten Arbeiten über die Polymerisation von Polystyrol ist nicht wesentlich. Eine genaue Übersicht über die K_m-Konstanten der Polystyrole auf Grund eines umfangreichen neuen Materials wird demnächst mitgeteilt.

Anwendung auf Nitrocellulosen. Setzen wir in (6) $q = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ und $P_{\max} = 700$ ein, so erhalten wir $P\eta / P = 1{\cdot}074$ (anstatt 1·217). Ein Vergleich der K_m-Konstanten von Nitrocellulosen mit denen von Oligosacchariden fällt mit diesem neuen Wert nicht ganz so günstig

[1]) Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn HOSEMANN hierfür verbindlichst danken. [2]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187; **36** (1937) 184; **39** (1938) 246.

aus, wie mit dem der früheren Arbeit. Nun ist allerdings inzwischen gezeigt worden[1]), daß man die K_m-Konstanten verschiedenartiger Cellulosederivate nicht ohne weiteres gleichsetzen kann. Ein Vergleich der K_m-Konstanten in der Cellulosereihe von Oligosacchariden bis zu sehr hochmolekularen Produkten ist kürzlich von STAUDINGER und DAUMILLER[1]) an den Triacetylderivaten durchgeführt worden, so daß diese Verhältnisse jetzt vollständig geklärt sind. Eine Übersicht über die K_m-Konstanten einer größeren Reihe von Cellulosederivaten mit ihren Geltungsbereichen findet sich ferner bei STAUDINGER und REINECKE[2]).

---

[1]) H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219.
[2]) H. STAUDINGER und F. REINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2521.

Autorenregister von Band 41.